THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :

Mme ASTRID NOVELLA

le vendredi 10 juillet 2020

Titre :

Fractionnement au CO2 supercritique en colonne à garnissage: application à l'extraction d'acide acétique en solution aqueuse diluée

---

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie Chimique (LGC)

Directeur(s) de Thèse :

MME SEVERINE CAMY

M. JEAN STEPHANE CONDORET

Rapporteurs :

Mme CHRISTELLE CRAMPON, CNRS MARSEILLE

Mme DANIELLE BARTH, INP LORRAINE

Membre(s) du jury :

M. CHRISTOPHE GOURDON, TOULOUSE INP, Président

M. JEAN STEPHANE CONDORET, TOULOUSE INP, Membre

Mme SEVERINE CAMY, TOULOUSE INP, Membre

M. NICOLAS GAÑÀN, INSTITUTO DE INVESTIGACION IPQA, Membre

M. VINCENT PERRUT, ATELIER FLUIDES SUPERCRITIQUES, Membre

La véritable science enseigne, par-dessus-tout, à douter et à être ignorant

Miguel de Unamuno, poète, romancier et philosophe espagnol

Remerciements

Ce manuscrit de thèse est le fruit d'un long travail réalisé au sein du Laboratoire de Génie Chimique. Je tiens, dans cette première partie du manuscrit, à remercier toutes les personnes qui m'ont accompagnée, aidée et soutenue pendant ces quelques années de vie.

Je tiens tout d'abord à remercier ***Séverine Camy*** et ***Jean-Stéphane Condoret*** pour m'avoir donné la chance de faire une thèse après mon stage de Master 2. Je vous remercie pour *l'indépendance accompagnée* que vous offrez à vos doctorants. Merci pour votre disponibilité à toute épreuve, pour tous ces moments de science et les moments humains, notamment en congrès. Merci pour votre soutien et votre présence pendant le confinement lorsque la thèse a été reportée. Vous allez beaucoup me manquer et j'espère pouvoir, un jour, travailler de nouveau avec vous. J'ai beaucoup de respect et d'affection pour vous.

Dans un second temps, je tiens à remercier les membres du jury, ***Christophe Gourdon*** qui a présidé ce jury de thèse avec la bienveillance et la bonne humeur qu'on lui connaît. Merci aux rapporteures, ***Christelle Crampon*** et ***Danielle Barth*** pour l'examen minutieux de mon travail, pour leur rapport très constructif sur le manuscrit et pour nos discussions enrichissantes durant la soutenance de thèse. Je tiens également à remercier ***Vincent Perrut*** pour ses explications sur le côté industriel du fractionnement et ***Nicolás Gañán*** pour son aide sur son programme et ses remarques lors de la soutenance.

Je me dois de remercier les membres du service technique, ***Bruno, Alec*** et ***Jean-Louis***, sans qui toute la partie expérimentale n'aurait pas été possible au vu des difficultés liées à la haute pression. De même, merci à ***Laurent Cassayre*** pour son aide avec phreeqC au début de ces travaux de thèse. Merci au Pr. ***Nadine Le Bolay*** et au Pr. ***Gilbert Casamatta*** pour leurs enseignements sur l'extraction liquide/liquide. De plus, je tiens à remercier le Pr. ***Michel Meyer*** et le Dr. ***David Rouzineau*** pour leur aide sur les procédés de séparation. Enfin, je tiens à remercier ***Olivier Baudouin*** et surtout ***Silvère Massebeuf*** pour leur aide avec le logiciel ProSim Plus. Enfin, merci aux permanents du laboratoire pour leur écoute, leurs conseils et leur bonne humeur, ***Joëlle Aubin, Martine Poux***, ***Philippe Destrac***, ***Audrey Devatine***, ***Marie-Line De Solan Bethmale, Jean-François Blanco, Gwenaëlle Guittier, Nathalie Raimondi, Christine Rey Rouch, Karine Loubière.*** Je tiens de même à remercier le personnel administratif, ***Dany, Claudine, Jean-Luc, Patricia, Angélique, Alain*** ainsi que le service informatique DSI, avec qui j'ai passé beaucoup de temps en première année, ***Fabien Balet, Béatrice Guitard et Karim Alloula***.

Merci aux doctorants pour ces presque 4 belles années au laboratoire, merci à ***Omar*** et ***Fatine*** pour m'avoir accompagnée avec humour et bienveillance lors de mes premiers pas en tant que doctorante, merci à la team Uno dont ***Sid*** que je connais depuis le Master, merci pour toutes ces règles improbables, merci à la team soirée STPI, merci aux petits nouveaux, ***Alexandre***, mon fillot (et ses colocs, ***Max***, ***Sam***, ***Guillaume***) et ***Emilien*** qui ont clairement mis des paillettes dans ma vie, merci à ***Marco*** avec qui j'ai commencé, qui a été d'un soutien et d'une bonne humeur à toute épreuve pendant 4 ans. Merci à ***Benoit*** M. avec qui j'ai adoré faire la bagarre en soirée. Merci à ***Claire M.*** et ***Garima*** pour tous ces bons moments. Merci à ***Hélène***, mon alter ego du labo, merci pour toutes nos discussions sur l'avenir, tous ces beaux moments. J'ai tout partagé avec toi et je ne compte pas m'arrêter de sitôt. Enfin, merci aux doctorants, post doctorants et stagiaires, dans l'ordre alphabétique pour ne pas faire de jaloux, qui ont énormément comptés pour moi, dans le travail, en soirées, en congrès, pendant les pauses déjeuners, les pauses café, le uno/tarot ou autre : ***Baptiste, Claire L., Claire-Salomé, Clémentine, Dihia, Emma, Florent, Florian, Han Bin, Hassan, Konstantina, Lauren, Léo G., Leticia, Manu, Marie-Louise, Marina ♥, Marwa ♥, Mathieu M., Michelle, Robbie, Ross, Samba, Thibault, Thomas D., Thomas E., Vincent, Yosra***,

Je tiens à remercier le *crew* (***Astrid & Vincent, Aziza & Maxime, Julie & Paul, Juliette & Matthieu, Stéphanie & Rudy***), merci pour ces 10 belles années d'amitié. Merci à ***Sindy*** et ***Maia*** (Δ) qui ont été d'un soutien absolu pendant ces dernières années, merci pour tous ces fous rires et tous ces projets à venir ! Merci à ***Esther***, fraîchement docteure, et ***Anthony*** prochainement docteur avec qui j'ai commencé cette aventure du Génie Chimique en 2011. Merci à ***Gaëlle***, ***Marine*** et ***Jonathan***, mes amis de longues dates.

Merci à ma famille, mes ***parents, Patricia et Philippe***, d'avoir toujours été là pour moi et d'avoir fait en sorte que je donne toujours le meilleur de moi-même et merci à ma ***sœur Delphine*** d'être mon petit rayon de soleil. Je tiens aussi à remercier ma belle-famille (***Philippe, Marie-Claire, Sylvain, Arnaud*** et le reste de la famille). Vous êtes une deuxième famille pour moi.

Enfin, j'aimerais remercier ***Benoît***, pour son soutien à toute épreuve, ses encouragements et ses conseils tout au long de la thèse et dans notre vie quotidienne et ce depuis presque 10 ans. Je souhaite à tout le monde de trouver quelqu'un qui lui corresponde aussi parfaitement que Benoît me correspond. « *Tout le monde a une seule et unique âme sœur. Et quand on a de la chance, on la rencontre. Et quand c'est fait, (…) il n'y a plus personne qui compte.* » Michael Connelly.

Productions scientifiques

Article scientifique

A. Novella, S. Camy, J.-S. Condoret 'Fractionation of a dilute acetic acid aqueous mixture in a continuous countercurrent packed column using supercritical CO_2: Experiments and simulation of external extract reflux' Journal of Supercritical Fluids, vol 157, 2020 (Annexe VIII Article scientifique)

Communications orales internationales

A. Novella, S. Camy, J.-S. Condoret 'Supercritical CO_2 recovery of acetic acid from dilute aqueous solutions: modeling of conventional extraction and use of external reflux' EMSF, April 2019, Ciudad Real, Spain

A. Novella, S. Camy, J.-S. Condoret 'Continuous acetic acid extraction from dilute aqueous solutions with supercritical CO_2: experiments and simulation of external extract reflux' ECCE12, September 2019, Firenze, Italy

Communications orales nationales

A. Novella, S. Camy, J.-S. Condoret 'Récupération d'acide acétique avec une colonne d'extraction supercritique : modélisation d'une configuration avec reflux' 3ième JNSC, Décembre 2018, Toulouse, France

Communications par poster

A. Novella, S. Camy, J.-S. Condoret 'Recovery of carboxylic acids from dilute aqueous solutions using supercritical CO_2 packed column' ISSF, April 2018, Nice, France

A. Novella, S. Camy, J.-S. Condoret 'Continuous downstream extraction process for recovery of acetic acid from dilute aqueous solutions with supercritical CO_2' RRB15, Jun 2019, Toulouse, France

Table des matières

INTRODUCTION 15

CHAPITRE 1. REVUE DE LA LITTERATURE 19

1.1. INTRODUCTION 19

1.2. LES FLUIDES SUPERCRITIQUE ET LE CO_2 SUPERCRITIQUE 20

1.2.1. GENERALITES 20

1.2.2. CO_2 SUPERCRITIQUE 22

1.2.3. LE CO_2 SUPERCRITIQUE, SOLVANT DE LA CHIMIE VERTE 24

1.3. LE FRACTIONNEMENT SUPERCRITIQUE 26

1.3.1. PRINCIPE DU FRACTIONNEMENT SUPERCRITIQUE 26

1.3.2. SECTION FRACTIONNEMENT 30

1.3.2.1. Choix des conditions opératoires 30

1.3.2.2. Equilibres entre phases 31

1.3.2.3. Types de contacteur 33

1.3.2.4. Propriétés physico-chimiques 37

1.3.2.5. Hydrodynamique 40

1.3.3. SECTION RECUPERATION 42

1.3.4. SECTION RECYCLAGE 43

1.3.5. APPLICATIONS DU FRACTIONNEMENT SUPERCRITIQUE 45

1.3.5.1. Fractionnement d'huiles essentielles ou alimentaires 46

1.3.5.2. Fractionnement de solutions aqueuses 48

1.3.5.3. Simulation de la colonne de fractionnement 51

1.3.5.4. Applications industrielles du fractionnement supercritique 55

1.4. FRACTIONNEMENT SUPERCRITIQUE POUR LA RECUPERATION DE PRODUITS BIOSOURCES 56

1.4.1. GENERALITES 56

1.4.2. UN ACIDE ORGANIQUE MODELE : L'ACIDE ACETIQUE 60

1.5. PROCEDES USUELS DE RECUPERATION D'ACIDE ACETIQUE 62

1.5.1. DISTILLATION 62

1.5.2. ADSORPTION 63

1.5.3. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE 65

1.5.4. AUTRES PROCEDES 66

1.6. CONCLUSION ET OBJECTIFS DE L'ETUDE 66

CHAPITRE 2. COMPORTEMENT THERMODYNAMIQUE DU SYSTEME CO_2-EAU-ACIDE ACETIQUE 69

2.1. INTRODUCTION DE L'ETUDE THERMODYNAMIQUE 69

2.2. MODELES THERMODYNAMIQUES UTILISES A HAUTE PRESSION 70

2.2.1. MODELES THERMODYNAMIQUES USUELS 70

2.2.1.1. Calculs des enthalpies 74

2.2.2. MODELES THERMODYNAMIQUES BASES SUR LA THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE 75

2.3. PRESENTATION DE SIMULIS THERMODYNAMICS 82

2.4. DETERMINATION DES COEFFICIENTS D'INTERACTION BINAIRE 84

2.4.1. BINAIRE CO_2-EAU 85

2.4.2. BINAIRE CO_2-ACIDE ACETIQUE 87

2.4.3. BINAIRE EAU-ACIDE ACETIQUE 90

2.4.4. TERNAIRE CO_2-EAU-ACIDE ACETIQUE 92

2.5. ANALYSE DU COMPORTEMENT DU TERNAIRE CO_2-EAU-ACIDE ACETIQUE 94

2.5.1. DIAGRAMMES TERNAIRES 94

2.5.2. DIAGRAMMES DE JANECKE 98

2.6. COURBES DE DISTRIBUTION ET DE SELECTIVITE 99

2.6.1. ANALYSE DES BINAIRES 99

2.6.2. COURBES DE DISTRIBUTION 101

2.6.3. COURBES DE SELECTIVITE 105

2.7. ETUDE DU PH ET DE LA PREDOMINANCE DES ESPECES 107

2.8. CONCLUSION 110

CHAPITRE 3. CARACTERISATION DES PERFORMANCES DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL EN CONFIGURATION SIMPLE 113

3.1. INTRODUCTION 113

3.2. MATERIELS ET METHODES 113

3.2.1. PILOTE DE FRACTIONNEMENT SUPERCRITIQUE 114

3.2.1.1. Caractérisation du garnissage 117

3.2.1.2. Protocole opératoire 120

3.2.1.3. Calcul des taux de récupération 122

3.2.2. METHODES D'ANALYSE 123

3.2.2.1. Réfractométrie 123

3.2.2.2. Spectroscopie UV-visible 124

3.2.2.3. Comparaison entre les différentes méthodes d'analyse 126

3.3. ETUDE THERMODYNAMIQUE 126

3.4. SIMULATION DU PROCEDE AVEC UN MODELE D'EQUILIBRE ET COMPARAISON AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX 129

3.4.1. INFLUENCE DU TAUX DE SOLVANT 133

3.4.2. INFLUENCE DE LA PRESSION 137

3.4.3. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE 138

3.5. SIMULATION DU PROCEDE AVEC UN MODELE DE NON-EQUILIBRE ET COMPARAISON AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX 138

3.5.1. FORMULATION DU MODELE 139

3.5.1.1. Equations du modèle 139

3.5.1.2. Modèle thermodynamique 141

3.5.1.3. Propriétés physico-chimiques 141

3.5.2. RESOLUTION NUMERIQUE 144

3.5.3. RESULTATS ET DISCUSSION 145

3.5.3.1. Détermination du paramètre α 148

3.5.3.2. Influence du taux de solvant 149

3.5.3.3. Influence de la température 151

3.5.3.4. Influence de la pression 153

3.6. CONCLUSION 157

CHAPITRE 4. SIMULATION DU FRACTIONNEMENT SUPERCRITIQUE AVEC REFLUX 159

4.1. INTRODUCTION 159

4.2. ANALYSE DES DIAGRAMMES TERNAIRES 159

4.3. SELECTION DU MODE DE REFLUX 161

4.4. RESULTATS DE SIMULATION DU REFLUX EXTERNE 165

4.4.1. DETERMINATION DU TAUX DE REFLUX MINIMUM ET DU NOMBRE D'ETAGE MINIMUM 166

4.4.1.1. Détermination graphique 166

4.4.1.2. Détermination par simulation 169

4.4.2. OPTIMISATION DES CONDITIONS OPERATOIRES 170

4.4.2.1. Premiers résultats 170

4.4.2.2. Résultats optimisés 172

4.4.2.3. Essai d'autres conditions opératoires de Type II 174

4.5. CONCLUSION 176

CHAPITRE 5. ANALYSE ENERGETIQUE DU PROCEDE DE FRACTIONNEMENT SUPERCRITIQUE 179

5.1. INTRODUCTION 179

5.2. PREMIERS RESULTATS : SIMULATION DU CYCLE DU CO_2 PUR 180

5.3. ANALYSE ENERGETIQUE DU PROCEDE COMPLET DE FRACTIONNEMENT SUPERCRITIQUE 187

5.4. ANALYSE ENERGETIQUE DU PROCEDE DE DISTILLATION 195

5.4.1. ETUDE THERMODYNAMIQUE 195

5.4.2. PRE-DIMENSIONNEMENT DE LA COLONNE DE DISTILLATION 200

5.4.3. EVALUATION ENERGETIQUE DU PROCEDE DE DISTILLATION 202

5.5. COMPARAISON ENTRE LES PROCEDES DE FRACTIONNEMENT ET DE DISTILLATION 204

5.6. CONCLUSION 206

CONCLUSION ET PERSPECTIVES 209

BIBLIOGRAPHIE 219

NOMENCLATURE _____ **239**

ANNEXES _____ **- 243 -**

ANNEXE I. COEFFICIENTS INDEPENDANT DE LA TEMPERATURE AVEC GC-PPC-SAFT ET ETUDE THERMODYNAMIQUE DU TERNAIRE CO2-EAU-ACIDE ACETIQUE _____ - 244 -

ANNEXE II. PRESENTATION DU LOGICIEL PHREEQC ET PROGRAMME____ - 247 -

ANNEXE III. PROTOCOLE OPERATOIRE EXPERIMENTAL _____ - 250 -

ANNEXE IV. CARACTERISATION DU GARNISSAGE DIXON_____ - 251 -

ANNEXE V. COURBES D'ETALONNAGES _____ - 252 -

ANNEXE VI. DESCRIPTION DU PROGRAMME DE SIMULATION DE LA COLONNE AVEC UN MODELE DE NON-EQUILIBRE _____ - 254 -

ANNEXE VII. RESULTATS DE SIMULATION AVEC MODELE DE NON-EQUILIBRE AVEC MODELE THERMODYNAMIQUE SAFT ET COMPARAISON AVEC RESULTATS EXPERIMENTAUX _____ - 257 -

ANNEXE VIII ARTICLE SCIENTIFIQUE_____ - 263 -

Introduction

L'émergence des bioraffineries dans le paysage industriel français a mis en évidence l'enjeu majeur que constitue la récupération de produits d'intérêt tels que les acides carboxyliques dans les moûts fermentaires (« downstream processing ») pour la synthèse de biocarburants ou de molécules « plateformes » issues de la biomasse. Les acides carboxyliques sont la famille la plus connue d'acides organiques. Ils peuvent être produits par fermentation et sont utilisés dans de nombreuses applications à grande échelle. Certains de ces acides comme l'acide succinique, lévulinique ou 3-hydroxypropionique font partie des molécules d'intérêt mentionnées par le *Department of Energy (DoE)* des Etats-Unis en 2004 dans le « top 10 » des molécules chimiques bio-sourcées [1] et citées à nouveau par Bozell et Peterson dans une version réactualisée du classement en 2010 [2].

L'acide acétique est l'un des produits chimiques de commodité les plus importants. Cet acide est traditionnellement obtenu par fermentation où des bactéries oxydent l'éthanol en acide acétique [3]. Les procédés usuels de purification de l'acide acétique à partir de moûts de fermentation dilués sont principalement la distillation azéotropique, la distillation extractive et l'extraction par solvant [4]. Cette dernière technique est généralement choisie pour séparer les mélanges à faible concentration de soluté dans l'eau, inférieure à 40% massique, mais ce procédé implique l'utilisation d'un solvant organique et nécessite généralement une opération de distillation pour régénérer le solvant.

Le coût de production des acides carboxyliques fermentaires dépend du coût de la matière première et, pour une partie non négligeable, du coût du traitement en aval, soit le « downstream processing » (environ 30–40% du coût de production) [5].

Ainsi, le développement d'un procédé de récupération compétitif est-il essentiel pour permettre la production bio-sourcée des acides carboxyliques. La récupération ou la purification de ces produits provenant de moûts de fermentation implique la mise en œuvre de techniques séparatives performantes et compatibles avec le caractère « biologique » des composés concernés. Parmi les techniques innovantes de séparations, le fractionnement par CO_2 supercritique (CO_2 porté au-delà de son point critique 31°C et 7,4 MPa) est en ce sens particulièrement adaptée, compte tenu de ses propriétés uniques, qui permettent d'envisager des

séparations sélectives à des niveaux de température faibles, compatibles avec les propriétés des molécules concernées. De plus, cette technologie préserve la caractéristique de « procédé durable » de l'ensemble de la fabrication. Le fractionnement de mélanges liquides par CO_2 supercritique apparait particulièrement intéressant en remplacement des étapes de distillation coûteuses en énergie et souvent rendues difficiles par les comportements thermodynamiques de certains mélanges, en particulier aqueux (comme les solutions alcooliques issues de fermentations par exemple).

Le fractionnement supercritique a été étudié pour tirer parti des propriétés des fluides supercritiques, aux propriétés intermédiaires entre les gaz et les liquides. Bien que l'utilisation de fluides supercritiques, et du CO_2 en particulier, pour la séparation des mélanges éthanol-eau ait été proposée depuis les années 1990 [6], [7], les études sur la séparation des mélanges acides carboxyliques-eau sont plutôt rares dans la littérature. Nous allons voir dans la revue de la littérature que, même si peu de travaux concernent l'utilisation du CO_2 supercritique pour la récupération de l'acide acétique (et des acides carboxyliques en général), sa faisabilité a été déjà démontrée à l'échelle du laboratoire.

Le fractionnement de mélanges liquides grâce au CO_2 supercritique peut-être mis en œuvre dans des colonnes à garnissage, à contre-courant, sous pression et en mode continu (*cf* la Figure 1, pour l'exemple du dispositif expérimental utilisé dans ces travaux de thèse). Le dimensionnement de tels appareillages ainsi que leur extrapolation à l'échelle industrielle requièrent la mise au point d'une méthodologie alliant les savoir-faire du génie des séparations gaz-liquide ou liquide-liquide conventionnel et de la thermodynamique des équilibres de phases à haute pression.

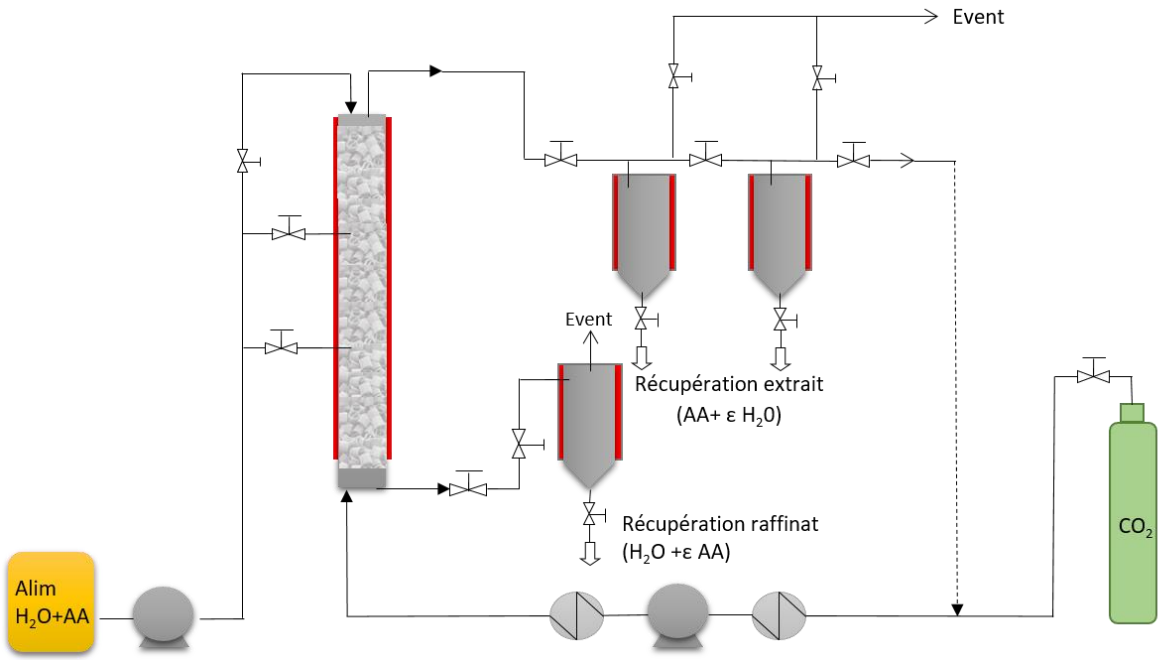


Figure 1. Schéma du dispositif expérimental de fractionnement supercritique

C'est dans ce contexte que ce travail de thèse a été réalisé, au sein du Laboratoire de Génie Chimique, dans le département STPI (Sciences et Technologies des Procédés Intensifiés) et particulièrement dans l'équipe de recherche, menée par le Pr. Séverine Camy et le Pr. Jean-Stéphane Condoret. Le travail de cette équipe est centré autour de la substitution des solvants organiques par le CO_2 supercritique pour le développement de procédés propres de réaction et de séparation. Les études expérimentales et théoriques du comportement thermodynamique des mélanges ou solutés mis en jeu avec le CO_2 à haute pression sont conduites de façon générique pour mettre en œuvre ces procédés de façon optimale.

L'objectif principal de cette étude est **d'évaluer l'intérêt du fractionnement supercritique continu pour la récupération de composés dilués dans l'eau, configuration caractéristique des molécules obtenues par voie fermentaire**. Le soluté ciblé est ici l'acide acétique, choisi comme molécule modèle en particulier pour des raisons de disponibilités des données thermodynamiques et de facilité de manipulation. L'étude a été réalisée dans l'objectif d'évaluer la possibilité de récupérer ce composé dilué dans l'eau (5% massique) pour mimer les moûts de fermentation.

Ce manuscrit présente les travaux de thèse réalisés et est développé en 5 chapitres :

- Le premier chapitre présente **la revue de la littérature**. Dans ce chapitre seront abordés les propriétés des fluides supercritiques et notamment du CO_2 supercritique, le principe du fractionnement supercritique et les applications du fractionnement supercritique. Nous allons voir que le fractionnement supercritique peut être appliqué à la récupération de produits biosourcés tels que les acides carboxyliques et nous aborderons aussi les procédés usuels de récupération de l'acide acétique.
- **Le comportement thermodynamique du système CO_2-eau-acide acétique** sera étudié dans le chapitre 2 grâce à deux modèles thermodynamiques, un modèle thermodynamique usuellement utilisé pour décrire des systèmes haute-pression (SRK) et un modèle basé sur la thermodynamique statistique (SAFT). Les conditions opératoires préférentielles de température et de pression pour le fractionnement supercritique de l'acide acétique pourront être dégagées grâce à l'étude des courbes de sélectivité et de distribution.
- Dans le chapitre 3, nous aborderons **la caractérisation des performances du dispositif expérimental en configuration simple**, nous comparerons alors les points expérimentaux obtenus sur un dispositif échelle laboratoire à deux types de simulation, basées d'une part sur la notion d'étages théoriques (modèle d'équilibre) et d'autre part sur un modèle de non-équilibre.
- La mise en place d'un reflux permet une amélioration des performances de séparation c'est pourquoi nous étudierons **la simulation du fractionnement supercritique avec reflux** dans le chapitre 4.
- Enfin, le chapitre 5 consistera à faire **l'analyse énergétique du procédé de fractionnement supercritique**. Le coût énergétique déterminé sera comparé à celui de la distillation pour positionner ce procédé vis-à-vis d'un procédé plus conventionnel.

Chapitre 1

Revue de la littérature

1.1. Introduction

La récupération de produits issus de fermentations est un enjeu important lié au fort développement des biotechnologies, en particulier pour la synthèse de molécules pharmaceutiques, de biocarburants, ou encore de molécules « plateformes » issues de la biomasse. Le fractionnement par CO_2 supercritique semble être un procédé intéressant pour récupérer ces produits fermentaires car ce procédé est compatible avec le caractère « biologique » de ces produits.

Les études disponibles dans la littérature et décrivant cette opération de séparation peuvent être divisées en deux grandes parties selon le type de mélange traité : le fractionnement d'huiles et le fractionnement de solutions aqueuses. Cependant, ce dernier est beaucoup moins étudié que le fractionnement d'huiles et concerne plus particulièrement le fractionnement de solutions alcooliques.

A travers la littérature, nous allons voir que la récupération d'acides carboxyliques issus de fermentations par fractionnement supercritique peut être d'un grand intérêt et a cependant été très peu étudiée au vu de la faible solubilité de ces molécules dans le CO_2 supercritique.

Dans ce chapitre, le principe du fractionnement supercritique va être détaillé. Nous allons aborder le choix des conditions opératoires, les différents types de contacteurs, les propriétés physico-chimiques des phases impliquées et les divers paramètres à prendre en compte pour comprendre et développer ce procédé. Nous choisirons une molécule d'étude, l'acide acétique, pour étudier la récupération d'un acide carboxylique dilué dans l'eau, mimant ainsi la récupération de molécules issues de fermentations. Nous détaillerons aussi quelques procédés usuels de récupération de cet acide organique (distillation, extraction, etc..).

Enfin, nous allons définir les objectifs de ces travaux de thèse que nous présenterons en conclusion du chapitre.

1.2. Les fluides supercritique et le CO_2 supercritique

1.2.1. Généralités

Un fluide est dit supercritique dès lors que sa pression et sa température sont supérieures à ses valeurs critiques respectives (Pc, Tc) comme on peut le voir sur la Figure 1. 1.

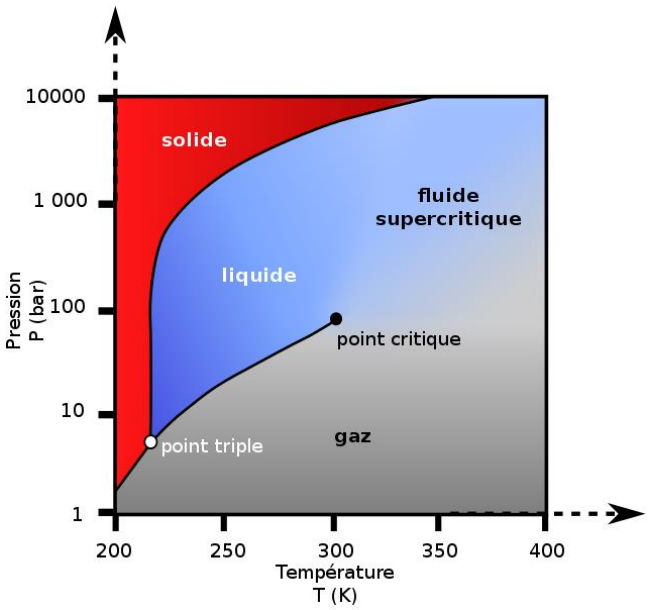


Figure 1. 1. Diagramme d'état Pression-Température d'un corps pur pour l'exemple du CO_2 (wikimedia commons)

Si on se place dans des conditions de température et de pression très proches du point critique mais en dessous de ce point, deux phases coexistent, une phase liquide expansée et une phase gaz dense. Plus on se rapproche du point critique, plus ces deux phases sont semblables, jusqu'à atteindre le domaine supercritique où leurs masses volumiques sont égales et où rien ne les distingue alors. Ce domaine supercritique est intermédiaire entre l'état gaz et l'état liquide et confère au fluide supercritique plusieurs avantages. Premièrement, en raison de la grande variabilité des propriétés physico-chimiques dans cette zone, le pouvoir solvant du fluide supercritique varie fortement en fonction de la température et de la pression, ce qui constitue une propriété essentielle des fluides supercritiques. En second lieu, les fluides supercritiques possèdent des propriétés de transport bien meilleures que celles des solvants liquides usuels. La viscosité dynamique de ces fluides est plus basse que celles des liquides, ce qui engendre des coefficients de diffusion des solutés plus élevés.

Pour résumer, le fluide supercritique a un comportement intermédiaire entre l'état liquide et l'état vapeur, avec des propriétés particulières : une masse volumique élevée comme celle des liquides, un coefficient de diffusivité intermédiaire entre celui des liquides et des gaz, et une

faible viscosité comme celles des gaz. L'évolution de ces propriétés entre les différents états de la matière est représentée sur la Figure 1. 2.

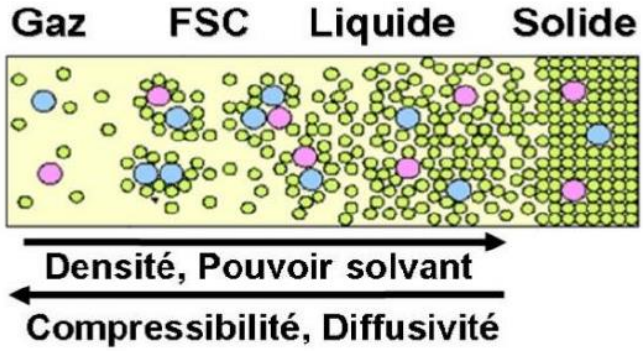


Figure 1. 2. Evolution des propriétés des différents états de la matière [8]

La Figure 1. 3 montre les différentes étapes du processus de disparition de l'interface au point critique pour une substance pure.

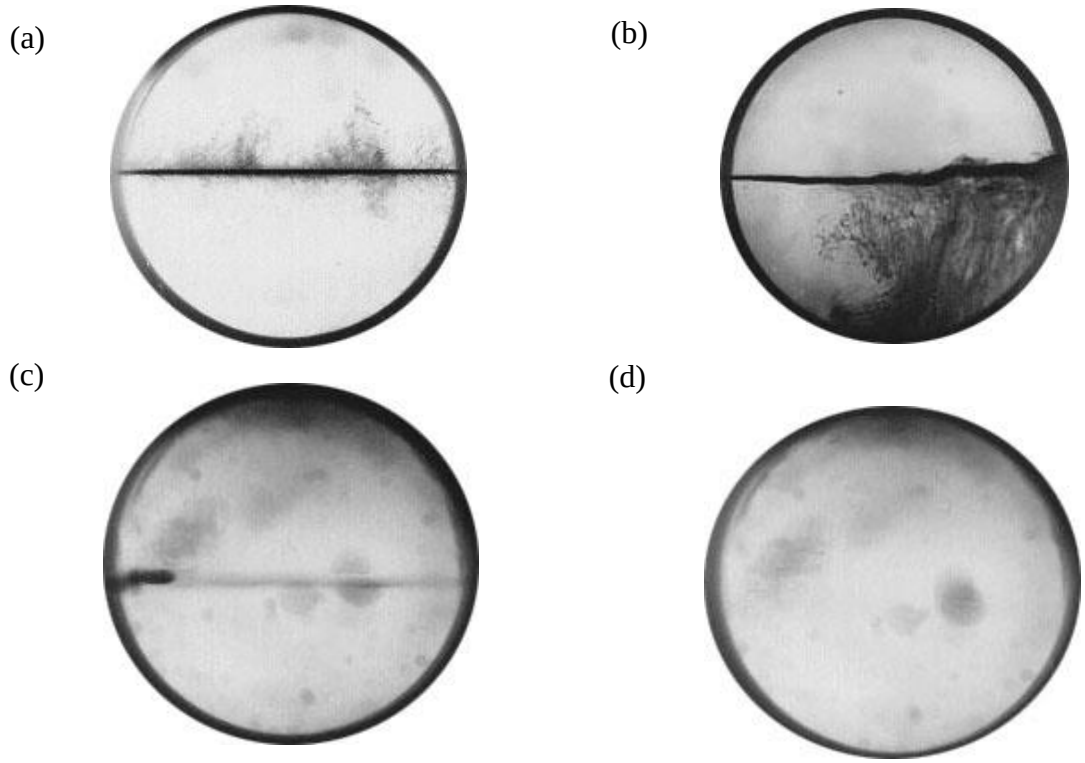


Figure 1. 3. Disparition de l'interface au point critique, (a) deux phases distinctes, (b) expansion de la phase liquide, (c) disparition de l'interface, (d) une seule phase supercritique [9] modifié par [10]

On peut voir sur la Figure 1. 3 (a), pour un composé pur, un système à 2 phases liquide-vapeur avec une interface nette. Si on augmente la température et la pression, la phase liquide se dilate (b). Progressivement, l'interface va disparaître (c). Cette disparition est due à la diminution de

la différence de masse volumique entre les 2 phases. Enfin, on n'observe qu'une seule phase au point critique (d).

Il existe plusieurs fluides pouvant être utilisés dans leur domaine supercritique. Certains de ces fluides et leurs propriétés sont résumés dans le Tableau 1. 1.

Tableau 1. 1. Point critique et masse volumique de quelques composés

Fluide	*Pression (MPa)*	*Température (°C)*	*Masse volumique (kg/m^3)*
CO_2	7,38	31,0	468
Eau	22,05	374,2	272
Ethane	4,88	32,2	203
Propane	4,25	96,7	220
Propylène	4,62	91,9	230
Benzène	4,89	289,0	302
Toluène	4,11	318,6	290

Concernant les domaines d'applications des fluides supercritiques, le premier domaine à avoir été développé, y compris jusqu'à l'échelle industrielle, a été l'extraction végétale (par exemple l'extraction de la caféine) il y a plus de 30 ans. Plus récemment, les propriétés particulières de ces fluides ont suscité un intérêt dans la formulation de médicaments.

1.2.2. CO_2 supercritique

Le CO_2 supercritique est probablement le fluide supercritique le plus utilisé pour différentes raisons : il est peu coûteux, non toxique, ininflammable, chimiquement inerte et est très largement disponible à haute pureté et à bas prix. La température critique du CO_2 est de 31,0 °C et sa pression critique est de 7,38 MPa donc sa température et sa pression critiques sont facilement accessibles contrairement à l'eau par exemple (T_c=374,2°C et P_c=22,05 MPa). De plus, sa température critique relativement faible est compatible avec des composés thermosensibles.

On peut voir sur la Figure 1. 4, différentes propriétés physico-chimiques du CO_2 à des conditions proches des conditions critiques (à une température fixée de 37°C, avec variation de la pression en abscisse). On constate qu'autour du point critique, une faible variation de pression, a un impact important sur les propriétés telles que la viscosité ou la masse volumique, qui vont passer de valeurs proches de celles des gaz à des valeurs proches de celles des liquides. Le pouvoir solvant du fluide supercritique dépend de la masse volumique. Un saut est observé vers 90 bar et la masse volumique du fluide supercritique (dans cet exemple, le CO_2 supercritique) passe d'une valeur proche de celle d'un gaz autour de 0,1 g/cm^3 à une masse

volumique proche de celle d'un liquide autour de 1 g/cm^3. Il en est de même pour la viscosité. La capacité calorifique, quant à elle, au voisinage du point critique est forte et infinie au niveau du point critique.

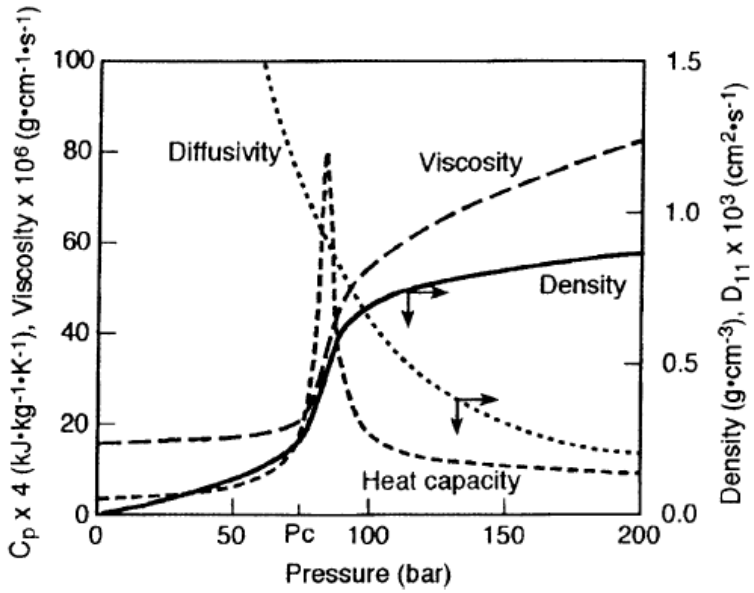


Figure 1. 4. Variation des propriétés physico-chimiques du CO_2 à des conditions proches du point critique. Température pour la masse volumique, la viscosité et la capacité calorifique à 37°C, à 50°C pour le coefficient de diffusivité [11]

Le CO_2 sous pression en contact avec une phase aqueuse produit de l'acide carbonique ce qui entraîne des valeurs de pH faibles (de l'ordre de 3), ce qui peut s'avérer être un inconvénient par exemple quand le pH peut entraîner l'inactivation d'enzymes, mais aussi un avantage si l'on cherche à acidifier un milieu de manière réversible.

Pour le fractionnement supercritique d'acides organiques issus de fermentations (voir paragraphe 1.4), l'acidification du milieu par le CO_2 supercritique est un avantage car les acides carboxyliques issus de fermentations sont présents sous leur forme dissociée en milieu aqueux. En effet, la plupart des fermentations peuvent avoir lieu à un pH physiologique autour de 5-7 mais des études ont montrées qu'une acidification du milieu aqueux à un pH à une valeur inférieure à la valeur du pKa de l'acide était nécessaire pour une séparation efficace. Ainsi, les procédés de purification de ces acides comprennent-ils souvent une étape de prétraitement par acidification du milieu [12].

Grâce au CO_2 supercritique, la solution aqueuse sera acidifiée au cours du fractionnement [13]. Les équations suivantes décrivent les réactions entraînant la diminution du pH de l'eau en

contact avec du CO_2. Le CO_2 réagit en phase aqueuse pour former de l'acide carbonique qui se dissocie pour former des ions carbonates et bicarbonates (équations 1.1 à 1.3).

$$CO_{2(aq)} + H_2O \leftrightarrow H_2CO_{3(aq)} \quad 1.1$$

$$H_2CO_{3(aq)} \leftrightarrow H^+{}_{(aq)} + HCO^-_{3(aq)} \quad 1.2$$

$$HCO^-_{3(aq)} \leftrightarrow H^+ + CO^{2-}_{3(aq)} \quad 1.3$$

Ces réactions ont également lieu avec les ions OH^- (équations 1.4 et 1.5).

$$CO_{2(aq)} + OH^- \leftrightarrow HCO^-_{3(aq)} \quad 1.4$$

$$HCO^-_{3(aq)} + OH^- \leftrightarrow CO^{2-}_{3(aq)} + H_2O \quad 1.5$$

Ces phénomènes entraînent une variation du pH en fonction de la pression et de la température du CO_2. De plus, une faible quantité d'eau se dissous également dans le CO_2.

Longtemps, le CO_2 a été défini comme un solvant apolaire comparable aux alcanes du fait de sa faible constante diélectrique et de son moment dipolaire nul. Mais plus récemment, le CO_2 est décrit comme un solvant quadrupolaire, d'un point de vue microscopique, qui peut agir comme une base ou un acide faible de Lewis et peut donc participer à des interactions grâce à la formation de liaisons hydrogène [14].

1.2.3. Le CO_2 supercritique, solvant de la chimie verte

La chimie verte se définit comme une chimie ayant « pour but de concevoir des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses. » selon l'agence américaine de la protection de l'environnement (EPA) [15].

Le CO_2 supercritique peut être présenté comme un solvant alternatif aux solvants classiquement rencontrés. On peut évaluer le caractère « vert » d'un solvant grâce à plusieurs outils (l'outil EHS, LCA[1] etc.) qui évaluent l'impact de ces solvants sur l'environnement [16]. Clark et Tavener [17] ont classé ces solvants alternatifs vis-à-vis des solvants organiques volatils grâce à une analyse semi-quantitative. Ils ont attribué un score arbitraire à différents solvants verts et le CO_2 supercritique arrive en deuxième position (avec une note de 18/25) après l'eau (avec une note de 19/25).

[1] *EHS : Environmental, Health and Safety*
LCA : Life-Cycle Assessment

Le score se base sur les propriétés du solvant, la facilité de séparation et de recyclage, la sécurité, le coût et l'impact environnemental.

Les solvants organiques conventionnels peuvent être remplacés par du CO_2 à l'état supercritique comme milieu réactionnel pour des réactions chimiques telles que celles décrites par Leitner [18] en 2002. Dans certains cas, le CO_2 apporte même de meilleurs résultats que les solvants organiques. Il précise cependant que les avantages de l'utilisation du CO_2 doivent être pondérés par la nécessité d'utiliser des dispositifs haute pression, coûteux à l'investissement. Il énonce l'urgence de faire des travaux de recherche sur l'utilisation du CO_2 supercritique dans le domaine des réactions chimiques.

E. J. Beckman [19] a réalisé en 2004, un état des lieux d'une grande partie des synthèses et procédés sous pression de CO_2. Il présente tous les avantages et inconvénients de l'utilisation du dioxyde de carbone supercritique dans des procédés chimiques en tant que solvant puis décrit les réactions réalisées en milieu CO_2 supercritique : hydrogénation et hydroformylation ainsi que des polymérisations et d'autres réactions comme les réactions enzymatiques, des réactions inorganiques etc.

Wai *et al.* [20] traitent des réactions chimiques sous CO_2 supercritique, de l'hydrogénation et de l'hydroformylation, de la préparation de nanoparticules inorganiques, de polymérisation, etc. Ils précisent que les réactions en milieu supercritique offrent de nombreux avantages comme l'augmentation de la vitesse de réaction, le contrôle des équilibres entre phases, etc.

Récemment, Labauze *et al.* [21] ont travaillé sur l'étude cinétique de la synthèse du HMF (5-hydroxymethylfurfural) en milieu diphasique CO_2-H_2O haute pression et ont étudié l'effet catalytique du CO_2 comme catalyseur réversible de la réaction de déshydratation. Une seconde étude traite du potentiel extractif du CO_2 vis-à-vis du HMF (réaction extractive) [22].

Conclusion

Le CO_2 supercritique présente donc de nombreux avantages grâce à ses propriétés particulières et peut être utilisé comme solvant d'extraction pour des techniques innovantes de séparation comme le fractionnement supercritique. Nous allons donc dans le paragraphe suivant nous intéresser plus particulièrement au fractionnement avec du CO_2 supercritique.

1.3. Le fractionnement supercritique

Brunner définit le fractionnement supercritique comme « *un procédé de séparation dans lequel les constituants se répartissent entre le solvant (extrait) et le diluant (raffinat) en s'écoulant à contre-courant dans un équipement de séparation* ». Il précise que « *dans la plupart des cas, une colonne de séparation est utilisée, dans laquelle les phases s'écoulent en fonction de la gravité* » [23].

Plus récemment, Pieck a proposé la définition suivante [24] : *« 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. »*

Ce procédé peut être désigné comme fractionnement supercritique ou extraction fluide-liquide lorsqu'on parle du fractionnement d'un mélange liquide. On parlera d'extraction supercritique pour une extraction à partir de composés solides. Contrairement à l'extraction supercritique à partir de matrices solides, procédé dans lequel les composés d'intérêt sont extraits directement à partir de la source, le fractionnement supercritique est considéré comme un procédé présent en « fin de ligne » du procédé complet.

Zosel [25] quant à lui propose le terme *destraction* ; en effet, selon lui l'extraction avec un fluide à l'état supercritique combine les caractéristiques de la distillation et de l'extraction. Plus récemment le fractionnement supercritique a plutôt été considéré comme une désorption [26]. Nous pouvons aussi considérer ce procédé comme un procédé combinant les caractéristiques de l'extraction liquide-liquide, où un solvant est nécessaire pour le transfert du soluté, et la désorption (procédé gaz-liquide) où un gaz inerte est alors un simple transporteur du soluté. On pourrait dire que ce procédé est en quelque sorte une désorption assistée par un solvant à l'état supercritique.

1.3.1. Principe du fractionnement supercritique

Le fractionnement supercritique est une opération de transfert de matière dans une colonne à contre-courant (la plupart du temps) en mode continu ou en semi-continu. Une alimentation liquide (contenant au minimum deux composés) à traiter est injectée en tête de colonne (phase descendante) alors que le solvant supercritique (phase ascendante) est injecté en pied de colonne (contact à contre-courant). Le but est de fractionner le mélange liquide et de récupérer dans le solvant l'un des deux composés ou une fraction du mélange présents

initialement dans l'alimentation. Le fractionnement repose sur une différence de distribution du soluté entre le diluant et le solvant. Le contact entre la phase liquide et fluide est généralement continu, c'est-à-dire assuré par un garnissage, et non segmenté comme dans une colonne à plateaux par exemple. Cependant, ce type de fractionnement peut aussi être mis en place dans une colonne à plateaux comme nous le verrons paragraphe 1.3.2.3.

Les conditions opératoires doivent notamment être choisies de sorte à ce que le solvant soit supercritique en entrée de la colonne mais aussi de telle sorte à conserver une différence de masse volumique permettant une séparation des phases. Nous verrons par la suite que le couple température/pression peut être choisi à partir d'une étude thermodynamique du système.

L'extrait, phase riche en solvant enrichie en soluté et le raffinat, phase riche en diluant appauvrie en soluté sont récupérés respectivement en tête et en pied de contacteur. Le fractionnement à contre-courant rend possible l'utilisation d'un reflux d'extrait dans une colonne comprenant une section d'enrichissement et une section d'épuisement ce qui pourra permettre d'atteindre un rendement et une pureté en produit plus élevés [23].

Un extrait dépourvu de solvant est généralement récupéré en diminuant le pouvoir solvant du CO_2 supercritique, ce qui est usuellement réalisé en diminuant la pression (diminution de la masse volumique) dans un ou plusieurs séparateurs se trouvant en sortie de colonne. Enfin, le CO_2 peut être recyclé et renvoyé en pied de colonne.

La Figure 1. 5 représente ce procédé de fractionnement supercritique dans une colonne à contre-courant. Ce procédé peut être divisé en plusieurs sections dont le choix des conditions de fonctionnement est dicté par des considérations thermodynamiques et hydrodynamiques. Dans ce travail, chaque section a été étudiée de façon indépendante. La *Section fractionnement* correspond au contacteur, dans lequel a lieu le transfert de matière entre le mélange liquide et le CO_2 supercritique.

La deuxième section est la *Section récupération*, section dans laquelle on récupère l'extrait dépourvu de solvant. Enfin la dernière section est la *Section recyclage CO_2* qui comprend la récupération du CO_2, le recyclage et l'appoint de CO_2.

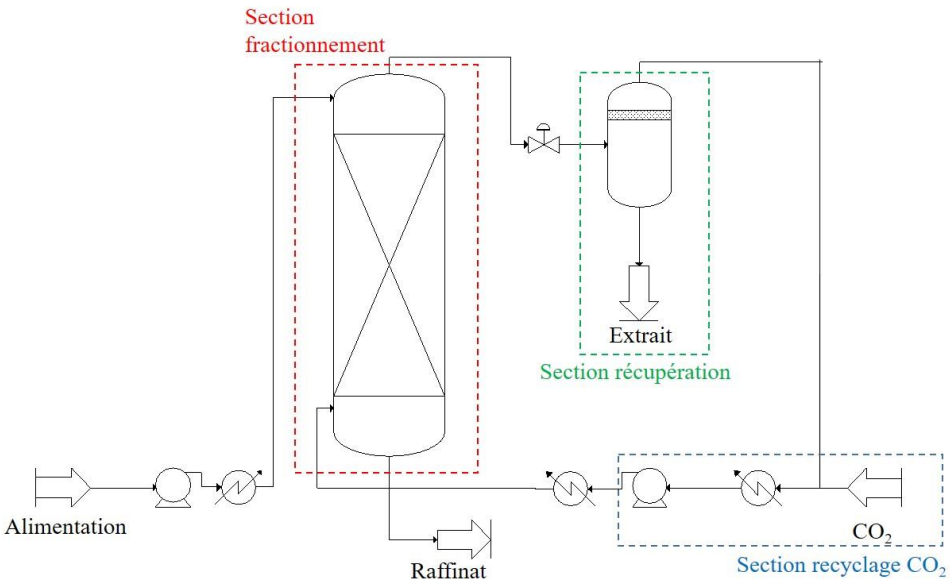


Figure 1. 5. Schéma du procédé de fractionnement conventionnel avec recyclage du solvant

D'autres configurations peuvent être mises en place pour augmenter les performances du procédé. Ces configurations sont représentées schématiquement Figure 1. 6 : mise en place d'un reflux externe (a) ou d'un reflux interne (b). Le reflux interne est généré par une variation de température dans la colonne (partie haute de la colonne) pour permettre une précipitation d'une partie de l'extrait et engendrer un reflux. La partie haute de la colonne se retrouve enrichie en soluté et le solvant ascendant peut donc se charger davantage en soluté qu'en configuration standard. Dans la configuration de reflux externe, l'extrait provenant du séparateur placé en sortie de colonne, dépourvu de solvant (entièrement ou en partie) se trouve alors à basse pression et doit être remis sous pression grâce à une pompe pour être renvoyé dans la colonne dans le but de générer un reflux. Comme pour le reflux interne, la partie haute de la colonne se trouve chargée en soluté et le solvant ascendant est donc mis en contact avec une phase liquide plus riche en soluté.

De nouveaux degrés de libertés apparaissent, tels que la position de l'alimentation et le taux de reflux R_0/P_E dans le cas du reflux externe, R_0 étant le débit d'extrait riche en soluté retournant dans la colonne et P_E étant la production.

Si un reflux externe ou interne est mis en place, la solution à traiter n'est plus injectée en tête de colonne mais au niveau d'un des étages intermédiaires de la colonne (apparition d'une section d'enrichissement et d'une section d'appauvrissement).

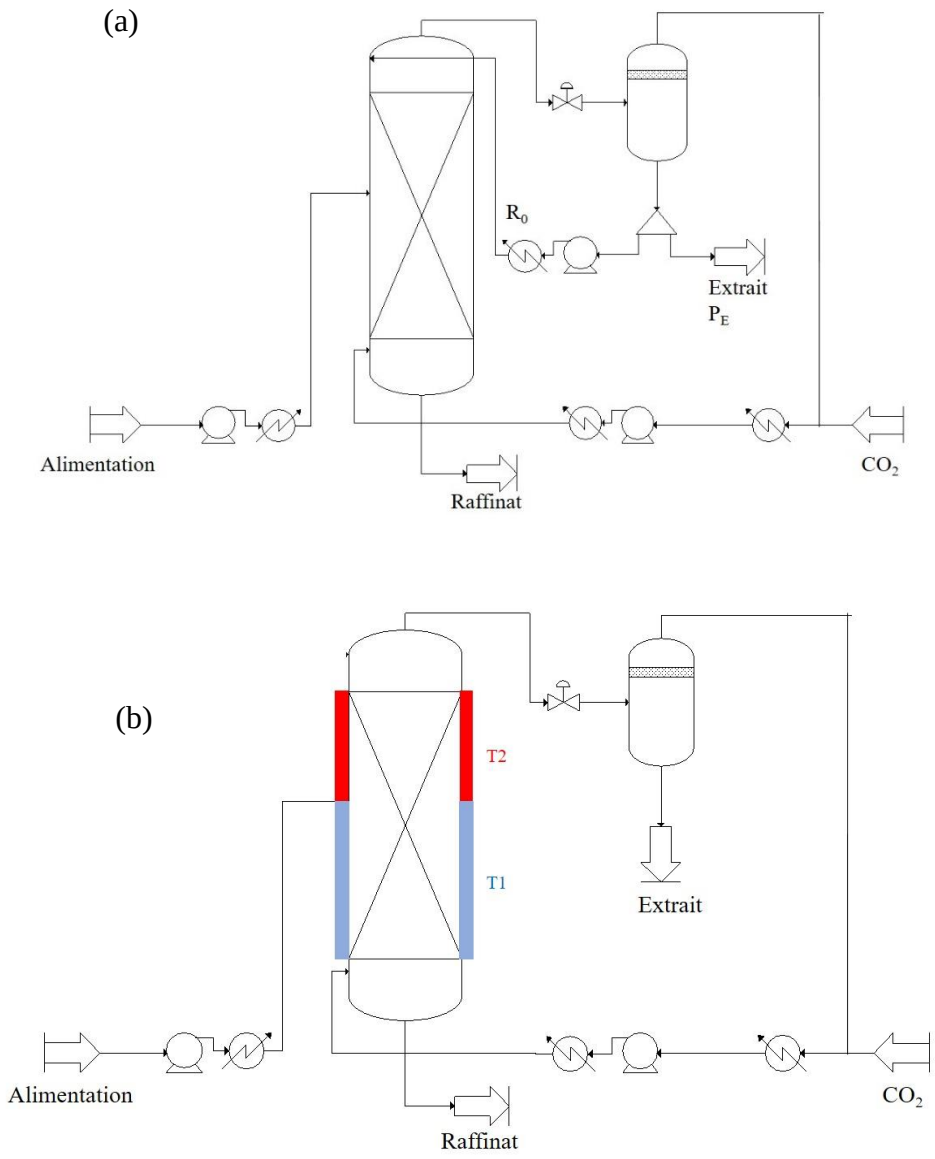


Figure 1. 6. Représentation schématique du fractionnement supercritique avec (a) reflux externe et (b) reflux interne avec T1<T2

Le fractionnement de liquide peut également être réalisé en mode semi-batch. Le CO_2 est alimenté en continu dans une colonne où une quantité de liquide à traiter est disposée dans le fond. On peut également mettre en place un reflux interne (par gradient de température) dans une colonne en mode semi-batch [27].

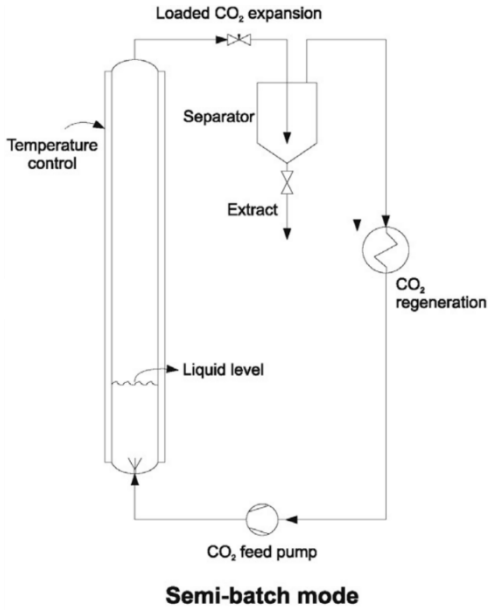


Figure 1. 7. Configuration semi-batch de fractionnement supercritique [26]

1.3.2. Section fractionnement

1.3.2.1. Choix des conditions opératoires

Le choix des conditions opératoires et notamment du couple température/pression est fondamental pour la mise en œuvre du fractionnement supercritique. En effet, il existe une zone limitée dans un diagramme température/pression pour laquelle le procédé est réalisable. Si le solvant et l'alimentation sont miscibles, la séparation ne sera pas possible.

De plus, la température et la pression doivent être choisies pour maximiser la sélectivité (équation 1.7) c'est-à-dire le rapport des coefficients de partage à concentrations diluées. Le coefficient de partage K est défini comme la fraction dans la phase vapeur du constituant i divisée par la fraction dans la phase liquide (équation 1.6, pour l'exemple de l'acide).

$$K_{acide} = \frac{y_{acide}}{x_{acide}} \qquad 1.6$$

$$sélectivité = \frac{K_{acide}}{K_{eau}} \qquad 1.7$$

Le taux de solvant S/F défini comme le débit de solvant divisé par le débit d'alimentation, doit être choisi en fonction du taux de récupération ou de la pureté souhaitée.

De plus, lors d'un contact fluide-liquide dans un contacteur (colonne par exemple), la phase riche en solvant et celle riche en diluant sont séparées physiquement du fait de leur différence de masse volumique. La masse volumique du CO_2 à son point critique est d'environ 470 $kg.m^{-3}$ mais lorsqu'on augmente fortement la pression (Figure 1. 8), la masse volumique

se rapproche de celle du dioxyde de carbone liquide. Ce changement de masse volumique du CO_2 est à l'origine de son pouvoir solvant à géométrie variable. On remarque dans les revues réalisées par A. Bejarano [26] ou C. Pieck [24] que dans ces opérations de fractionnement la pression dépasse rarement les 30 MPa pour que les phases se séparent physiquement par leur différence de masse volumique.

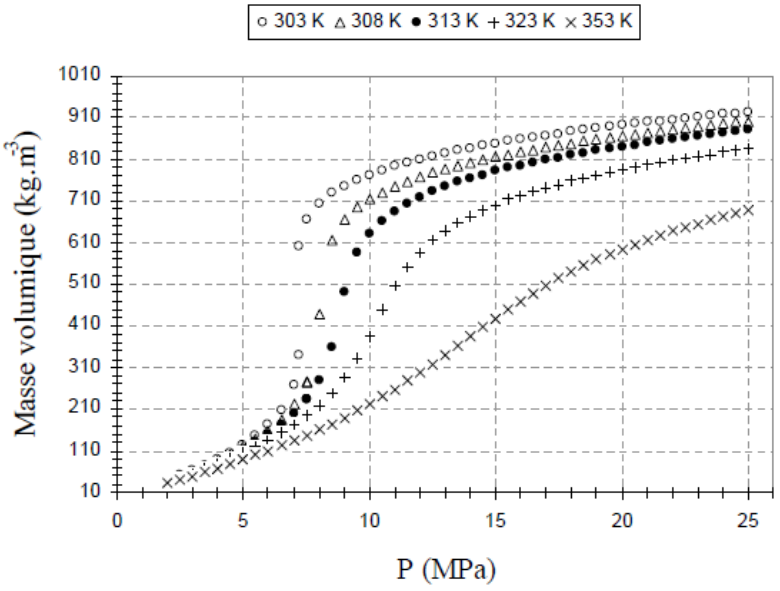


Figure 1. 8. Evolution de la masse volumique du CO_2 en fonction de la pression pour différentes températures [8]

1.3.2.2. Equilibres entre phases

Comme pour tout procédé de séparation impliquant deux phases, les équilibres entre phases sont une connaissance indispensable pour la conception du procédé de fractionnement supercritique. Les études scientifiques à propos des mesures des équilibres entre phase sont nombreuses dans la littérature. A. Bejarano [26] énumère les équilibres entre phases à haute pression étudiés dans la littérature en fonction de trois domaines d'étude : les huiles essentielles, les huiles alimentaires et les solutions aqueuses.

Ces équilibres entre phases ont été inventoriés de nombreuses fois dans la littérature, par conséquent, nous n'en ferons pas l'état des lieux dans ce manuscrit de thèse. On remarque cependant que les équilibres étudiés sont souvent des équilibres simples à deux ou à trois constituants. Les équilibres entre phases entre plusieurs constituants sont rares et souvent ramenés à des équilibres entre les deux constituants prédominants dans la solution.

Lorsque les données expérimentales sur les équilibres entre phases ne sont pas disponibles, des modèles thermodynamiques prédictifs ou semi-prédictifs peuvent être utilisés. En effet, les

données expérimentales sur les équilibres entre phases à haute pression sont parfois très difficiles à obtenir et le nombre de systèmes et de conditions opératoires pour lesquels il faudrait obtenir ces données est très élevé c'est pourquoi une des stratégies est d'utiliser un modèle de contribution de groupes [28].

De nombreux articles proposent des revues concernant la prédiction des équilibres entre phases. Fornari *et al.* [29] a par exemple produit une revue avec plus de 100 articles sur l'utilisation des équations d'état pour la prédiction de compositions de phases sous des conditions supercritiques entre 2003 et 2010. On peut également citer Valderrama [30] qui a fait l'état des lieux des équations d'état cubiques et la possibilité de modifier ces équations d'état pour prédire au mieux les équilibres entre phases, les propriétés volumétriques ou thermodynamiques. Enfin, Dohrn *et al.* [31] en 2011 ont réalisé une revue des systèmes étudiés pour leurs équilibres entre phases sous pression et les méthodes expérimentales mises en œuvre entre 2005 et 2008.

A partir des données d'équilibres entre phases, la sélectivité ainsi que le coefficient de partage du ou des solutés d'intérêt peuvent être déterminés et donner des informations sur le comportement du soluté entre les deux phases en fonction des conditions opératoires. Les coefficients de partage peuvent être issus de la littérature ou calculés à partir des équilibres entre phases. Nilsson *et al.* ont par exemple déterminé les coefficients de partage des esters d'acide gras dans le CO_2 supercritique avec ou sans co-solvant (éthanol) [32]. En effet, le pouvoir solvant du CO_2 peut être modifié en lui associant un co-solvant polaire (souvent un alcool à chaine courte).

Ces informations thermodynamiques peuvent être utilisées pour déterminer le nombre d'étages théoriques nécessaire pour atteindre un objectif de séparation fixé en utilisant des méthodes conventionnelles de Génie Chimique telles que la méthode de MacCabe et Thiele ou la méthode de Ponchon-Savarit.

Seulement à partir des données d'équilibres, on peut analyser la séparation éventuelle et déterminer le taux de reflux (si un reflux est mis en place), le taux de solvant et le nombre d'étages théoriques nécessaire.

La Figure 1. 9 illustre ces propos, où la méthode de Ponchon et Savarit est appliquée dans un diagramme de Janecke (système CO_2-eau-éthanol) pour la détermination du nombre d'étages théoriques notamment.

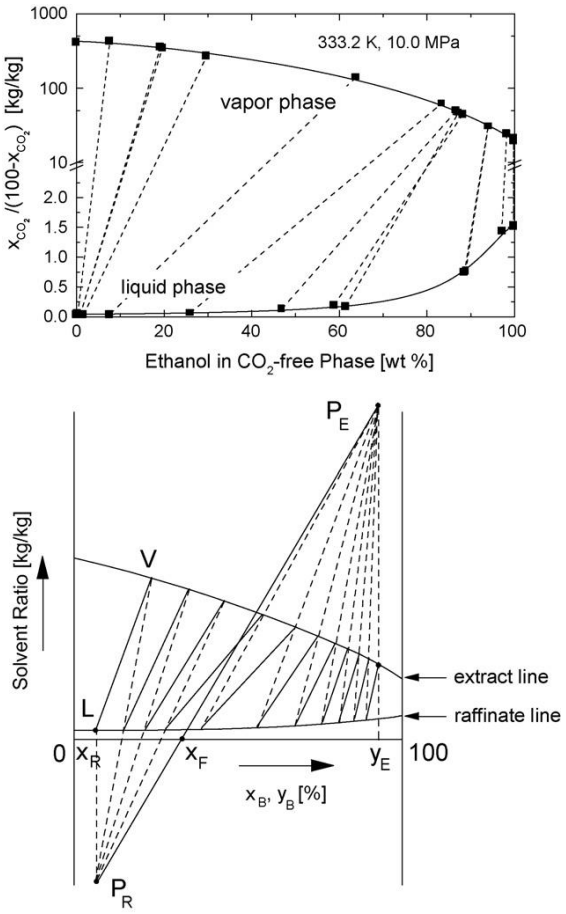


Figure 1. 9. Application de la méthode de Ponchon et Savarit dans un diagramme de Janecke pour le système CO_2-eau-éthanol [7] dans [23]

1.3.2.3. Types de contacteur

Nous allons maintenant aborder les différents types de contacteur utilisables pour le fractionnement supercritique.

Le contacteur le plus simple pouvant être mis en place est une cellule à haute pression. La solution à traiter est introduite dans la cellule et le CO_2 est dispersé au sein de la solution. La cellule peut être agitée ou non.

Tompsett *et al.* [33] ont mis en œuvre ce type de contacteur en mode semi-batch dans le cadre de l'extraction fluide-liquide d'alcool tel que le n-butanol, le n-pentanol ou le n-hexanol et ont estimé le coût énergétique de ce procédé. Ils ont évalué le coût énergétique du procédé de fractionnement supercritique mis en place directement dans la cuve fermentaire (mode semi-batch) par simulation en prenant seulement en compte la compression du CO_2 de 1 à 10,3 MPa et ont calculé qu'une récupération de 0,01 gramme d'alcool par gramme de CO_2 (récupération très faible) équivaut à une demande énergétique de 135 MJ/kg d'alcool. Ils ont conclu que ce procédé n'était pas compétitif avec la distillation et beaucoup moins favorable que la

désorption. Cependant, ils ont repris les travaux de Laitinen et Kaunisto [34] sur le fractionnement supercritique de butanol dans une colonne à contre-courant type Oldshue-Rushton de 4 étages théoriques et ont calculé par simulation la demande énergétique de recompression du CO_2 et ont trouvé une demande de 4,0 MJ/kg de butanol, une valeur qui permet au procédé de fractionnement d'être compétitif avec la désorption. Ils concluent que le fractionnement supercritique peut être énergétiquement compétitif avec d'autres procédés à condition d'un équipement de transfert de matière correctement conçu.

Nous pouvons observer dans la revue de la littérature de A. Bejarano [26], et nous allons également le constater dans l'état des lieux de la littérature sur les applications du fractionnement supercritique (paragraphe 1.3.5), que dans la plupart des cas des colonnes à garnissage ont été mises en œuvre pour réaliser le fractionnement. En effet, ce type de contacteurs est plus facile à utiliser que d'autres technologies telles que les contacteurs à plateaux.

Plusieurs types de garnissages peuvent être utilisés :

- Les garnissages vrac qui sont des pièces de garnissage avec une forme géométrique spécifique, empilées dans la colonne de manière aléatoire. Les plus connus sont les anneaux Rashig, les anneaux Pall et les selles de Berl (Figure 1. 10) qui sont des garnissages de première et deuxième génération. Le choix des matériaux est vaste, cela peut être de la céramique, de l'acier, du graphite, différents métaux, du verre, du plastique [35].

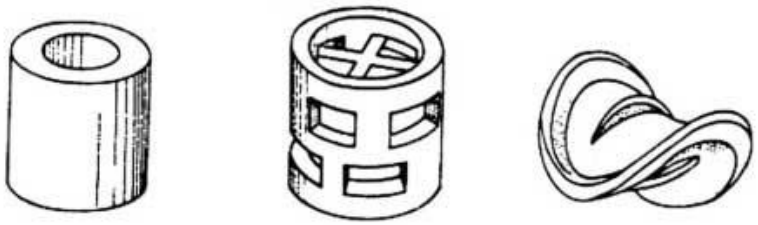


Figure 1. 10. Types de garnissages vracs, Anneaux Rashig, Anneaux Pall et Selles de Berl [35]

- Les garnissages structurés ont une architecture géométrique régulière. Par opposition aux garnissages en vrac, ils sont fabriqués et adaptés soigneusement aux dimensions de la colonne. Les mêmes types de matériaux peuvent être utilisés.

Le critère d'un bon garnissage est de présenter une surface par unité de volume aussi grande que possible afin d'offrir une surface de contact élevée entre les phases, ainsi qu'un fort degré

de vide pour permettre des débits de fluide également importants sans pour autant générer de trop grandes pertes de charge.

Il existe d'autres types de colonnes comme les colonnes à plateaux et les colonnes à pulvérisation qui font partie des colonnes gravitaires comme les colonnes à garnissage et les colonnes à fonctionnement mécanique (colonne à disque rotatifs ou RDC, colonne Khüni, colonnes pulsées, colonnes Rushton).

Eggers et Wagner [36] en 1993 ont étudié le déshuilage de milieux très visqueux comme la lécithine de soja avec du CO_2 supercritique dans une colonne à pulvérisation à co-courant à l'échelle semi-industrielle, où la lécithine est pulvérisée et dispersée dans du CO_2 (permettant ainsi d'assurer un régime turbulent dans la colonne). Les particules de lécithine déshuilées plus lourdes tombent sous forme de raffinat (poudre), le CO_2 chargé en huile est détendu puis l'huile est récupérée dans un séparateur.

Laitinen et Kaunisto [34] ont étudié l'extraction supercritique du 1-butanol contenu dans l'eau dans une colonne agitée (agitation mécanique) de type Oldshue-Rushton de 35 mm de diamètre à 10 MPa, 40°C. Avec un taux de solvant de 2,7, le dispositif permet une récupération de 99,7% du butanol introduit dans la colonne. La pureté de l'extrait maximale est de 85-90% massique et le raffinat contient approximativement 0,02% massique de 1-butanol.

R.J Lahiere et J.R Fair [37] en 1987 ont étudié le transfert de matière dans différents types de contacteurs. Ils ont étudié l'extraction d'alcool (2-propanol et éthanol) contenu dans l'eau par CO_2 supercritique. Les types de colonnes utilisées sont les colonnes à pulvérisation, les colonnes à plateaux et les colonnes à garnissage. A noter que les études ont été menées sur des colonnes de petite taille (2,6 cm de diamètre et 122 cm de hauteur) mais les auteurs ont conclu que certains résultats pouvaient s'appliquer à des contacteurs de dimensions plus importantes. Ils admettent que la résistance au transfert dans le procédé de fractionnement supercritique est située dans la phase CO_2. De plus, ils concluent que l'efficacité globale des colonnes de fractionnement supercritique a tendance à être plus élevée que celle d'extraction liquide-liquide dû à des valeurs significativement plus élevées des coefficients de transfert de masse.

Les performances de ces contacteurs ont été comparées dans le cas du fractionnement d'isopropanol contenu dans de l'eau par du CO_2 liquide et supercritique à des pressions comprises entre 8,1 et 15 MPa et des températures comprises entre 297 et 318K (Seibert *et al.* [38]). Pour ce système, la colonne à plateaux a permis d'atteindre de meilleures performances

en terme de transfert de matière, en comparaison à une colonne à garnissage (avec un garnissage Rashig) et une colonne à pulvérisation.

Les mélangeurs-décanteurs peuvent également être utilisés pour le fractionnement supercritique [39]. Cette technologie est plus appropriée lorsque le débit de liquide est faible. En effet, dans ces conditions, le garnissage d'une colonne ne sera pas mouillé entièrement et un mauvais transfert de matière sera engendré. Les mélangeurs-décanteurs pourront être utilisés si la viscosité de la phase liquide est élevée ou si la différence de masse volumique entre les phases liquide et gaz compromet le bon fonctionnement d'une colonne par exemple [26]. Un système de mélangeurs-décanteurs peut être mis en place pour une séparation nécessitant un nombre d'étages théoriques faible [23]. Dans ce cas, à chaque étage, un séparateur est nécessaire ainsi qu'un système de mélange (Figure 1. 11).

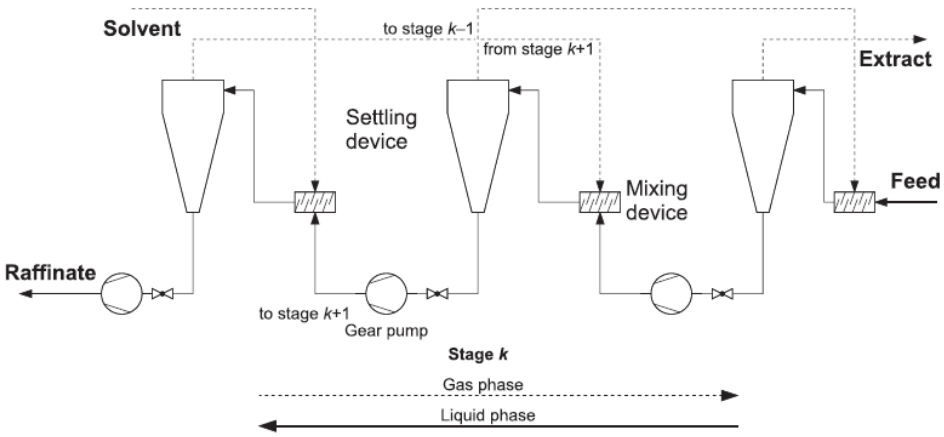


Figure 1. 11. Représentation schématique de la disposition d'un système de mélangeurs-décanteurs [26]

Catchpole *et al.* [40] ont comparé l'utilisation d'un mélangeur-décanteur avec l'utilisation d'une colonne à garnissage à contre-courant (à l'échelle laboratoire et à l'échelle pilote) pour le fractionnement de condensats de désodorisation d'huile d'olive et d'huile de foie de requin pour la récupération de squalène. Ils ont conclu que les colonnes ont été plus efficaces que le mélangeur-décanteur pour le fractionnement de l'huile de foie de requin mais ont obtenu une efficacité identique pour le fractionnement de condensats de désodorisation d'huile d'olive.

Les contacteurs membranaires ont également été utilisés pour le fractionnement supercritique, notamment pour le fractionnement d'huiles [41]. Les propriétés physico-chimiques de la membrane sont choisies pour que le liquide ne mouille pas les pores qui sont alors remplis par le fluide supercritique. L'interface doit rester immobile comme on peut le voir sur la Figure 1. 12 (condition indispensable au bon fonctionnement du fractionnement avec un contacteur membranaire) [26]. Le transfert dans la membrane se passe en plusieurs étapes, le soluté diffuse

vers l'interface, avant de traverser cette dernière. Enfin, il doit diffuser dans les pores de la membrane contenant le solvant, avant de diffuser dans le solvant.

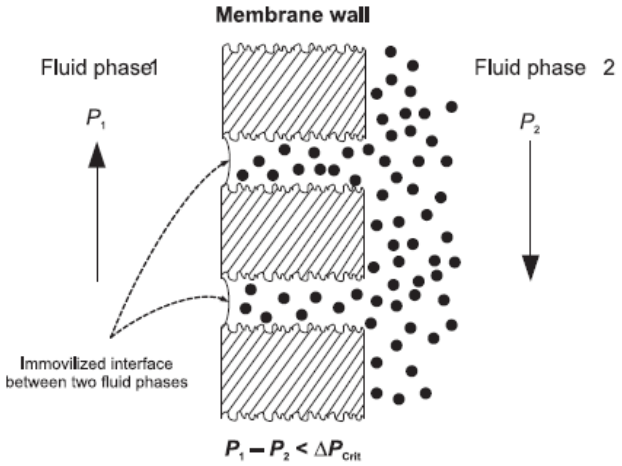


Figure 1. 12. Contacteur membranaire avec interface immobile [26]

1.3.2.4. Propriétés physico-chimiques

La présence d'une interface est essentielle pour le transfert de matière. Ce transfert de matière dépend des conditions hydrodynamiques qui dépendent elle-même des propriétés physico-chimiques des phases en présence telles que la masse volumique (spécialement de la différence de masse volumique entre les deux phases), la viscosité ou la tension superficielle des constituants mais aussi des conditions opératoires (taux de solvant notamment) et du type de contacteur [26].

a) Tension superficielle et angle de contact

La tension superficielle est une propriété majeure qui intervient dans la mise en place de l'écoulement au sein du contacteur (gouttes, film) et dans la surface mouillée du garnissage, que l'on cherchera à maximiser.

Dans les colonnes à garnissage, on analyse la distribution du liquide sur le garnissage au travers du taux de mouillage M (équation 1.8 [42]).

$$M = \frac{V_L}{A_c a} = \frac{L}{\rho_c A_c a} \qquad 1.8$$

avec A_c représentant la section droite de la colonne m^2, a la surface spécifique du garnissage ramenée à l'unité de volume $m^2.m^{-3}$, V_L débit volumique de liquide en m^3/s, L débit massique de liquide en kg/s, M en $m^3.s^{-1}.m^{-1}$.

Certains auteurs [43], [44] ont contribué à la compréhension des phénomènes se produisant à l'interface de systèmes aqueux sous pression de CO_2 grâce à l'utilisation d'une équation d'état moderne basée sur la thermodynamique statistique (SAFT) en modélisant et en prédisant la tension superficielle et d'autres propriétés interfaciales.

Sutjiadi-Sia *et al.* [45] ont étudié la tension superficielle de solutions aqueuses (eau et eau + éthanol) en contact avec du CO_2 dense grâce à la méthode de la goutte pendante notamment, à 40°C pour des pressions inférieures à 27 MPa. Ils ont observé que la tension superficielle du liquide diminue avec l'augmentation de la pression. Les auteurs montrent que cette diminution est directement liée au transfert de matière avec la phase CO_2. La tension superficielle de la goutte évolue jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint entre le CO_2, l'eau et l'éthanol. De plus, ces auteurs ont démontré qu'une estimation précise de la tension superficielle nécessite les valeurs des masses volumiques moyennes instantanées des deux phases qui ne sont parfois pas disponibles. A propos de l'angle de contact, ils ont observé des valeurs croissantes à des pressions élevées, et les solutions aqueuses étudiées ont montré une meilleure mouillabilité (angles de contact inférieurs) sur le verre que sur les autres matériaux. Sur la base de toutes ces observations, Sutjiadi-Sia *et al*. [45] ont conclu que lorsque des gouttes de liquide sont souhaitées, dans une colonne à pulvérisation notamment, il est avantageux de travailler avec des pressions de CO_2 élevées car le mouillage devient plus faible (formation de petites gouttes en raison d'une tension superficielle plus faible). Les auteurs ont également conclu que lorsqu'un film de liquide est attendu pour un transfert de masse optimal entre les phases, une pression de CO_2 élevée peut être désavantageuse malgré la diminution de la tension superficielle, ce qui devrait plutôt favoriser le mouillage. Par conséquent, les phénomènes interfaciaux à haute pression doivent être caractérisés et pris en compte afin de décider si une colonne à garnissage ou une colonne à pulvérisation donnerait de meilleurs résultats de séparation.

La tension superficielle d'un liquide dans du CO_2 dense diminue donc avec l'augmentation de la pression. Celle-ci entraîne en effet la dissolution du CO_2 dans la phase liquide ce qui entraîne une diminution de sa tension superficielle [26].

Bejarano *et al.* énumèrent plus de 25 travaux fournissant des informations pertinentes sur la tension superficielle dans les principaux domaines étudiés, les huiles alimentaires et les solutions aqueuses alcooliques [26]. Cependant, un manque important de données disponibles pour les systèmes aqueux sous pression dans la littérature peut être constaté bien que la

connaissance de la tension superficielle soit une connaissance essentielle pour comprendre les phénomènes impliqués dans de nombreux procédés.

b) Masse volumique et viscosité

La masse volumique et la viscosité des fluides supercritiques et des phases liquides expansées dans les trois domaines de recherche décrits plus tard dans ce travail (paragraphe 1.3.5) sont rares.

Concernant la masse volumique, la différence de masse volumique entre les deux phases doit être au minimum de 150 kg/m^3 en accord avec la littérature [23]. La masse volumique et la viscosité de systèmes sous pression de CO_2 ont été étudiées dans la littérature notamment pour les acides gras [46], les huiles alimentaires [47] mais les études sur des systèmes aqueux sont plus rares [48] (acétone et éthanol en général).

Peter et Jakob [46] ont étudié la masse volumique et la viscosité de systèmes binaires (CO_2 ou éthane + acide oléique, acide linoléique, acide valérique etc.). Ils ont montré que la viscosité de la phase vapeur augmente avec l'augmentation de la pression alors que celle de la phase liquide diminue. Dans le cas de l'eau, la masse volumique de la phase liquide augmente avec l'augmentation de la pression de CO_2.

Staby et Mollerup [49] ont rapporté la masse volumique de la phase liquide à travers des expériences sur la solubilité des éthyles esters d'acide gras d'huile de poisson dans le CO_2 supercritique. Ils ont montré que les masses volumiques des phases liquides étaient quasiment constantes lorsque la teneur en CO_2 de la phase liquide était inférieure à 80% et que les masses volumiques les plus élevées étaient observées à la température la plus basse d'étude soit 283,2K. Les auteurs ont également observé que, lorsque la teneur en CO_2 de la phase liquide était supérieure à 80% la masse volumique diminuait soudainement à l'approche de la région supercritique et qu'à une fraction de CO_2 dans le liquide de 90 à 95%, il y avait un *crossover* des courbes de masse volumique.

Pour les composants en présence minoritaire de l'huile alimentaire, Pecar et Dolecek, [47], [50] ont rapporté des données expérimentales de masse volumique du β-carotène et du α-tocophérol dans le CO_2 supercritique à différentes concentrations dans un intervalle de température de 308K à 333 K et de pression de 10 MPa à 40 MPa. Les données obtenues pour le α-tocophérol ont été corrélées avec succès avec l'équation d'état de Peng–Robinson et la règle de mélange de Panagiotopoulos-Reid.

1.3.2.5. Hydrodynamique

Dans les colonnes à garnissage, le contacteur le plus utilisé pour le procédé de fractionnement supercritique, l'hydrodynamique est décrite le plus souvent par l'hypothèse du film ruisselant.

Des études préliminaires ont eu lieu dans des cellules à haute pression pour mettre en évidence le régime d'écoulement. Stockfleth et Brunner [51] décrivent ces études préliminaires à travers la prospection de la littérature suivante. En 1990, Beyer A. [52] étudie le transfert de matière dans une cellule haute pression (CO_2) avec un film tombant de liquide (éthane). A partir d'une certaine pression, les auteurs ont observé que le film de liquide se désintègre pour former des petites gouttelettes, et expliquent cette désintégration par l'évolution des propriétés physiques des phases. Plus tard, Blaha-Schnabel A. [53] poursuit et complète le travail précèdent et observe également cette désintégration et l'attribue aux propriétés de la phase dense. Pour ces auteurs, la raison de la désintégration de ce film tombant est un changement radical des propriétés physiques à haute-pression. Moser [54], Moser et Trepp [55] et Kerst [56] montrent que le film se désintègre en raison d'un débit de liquide trop élevé ou par effet de propriétés physico-chimiques du milieu qui évoluent.

Peu de travaux ont pu décrire les conditions d'écoulement au sein des contacteurs fluide-liquide. Kerst *et al.* [56] ont développé un dispositif expérimental se composant d'une cellule haute-pression avec deux fenêtres, placée dans un bain thermostaté. Un film liquide s'écoulant sur deux surfaces différentes, du verre et de l'acier inoxydable a alors été généré et observé, mettant en évidence la présence de « vagues » à la surface du film liquide lorsque le débit de liquide augmente jusqu'à ce que quelques gouttes se détachent pour conduire à la rupture du film. La Figure 1. 13 présente l'évolution du film liquide sur l'acier inoxydable avec l'augmentation du débit de liquide pour une pression de 7 MPa. On peut observer que le détachement des premières gouttes sur la Figure 1. 13c.

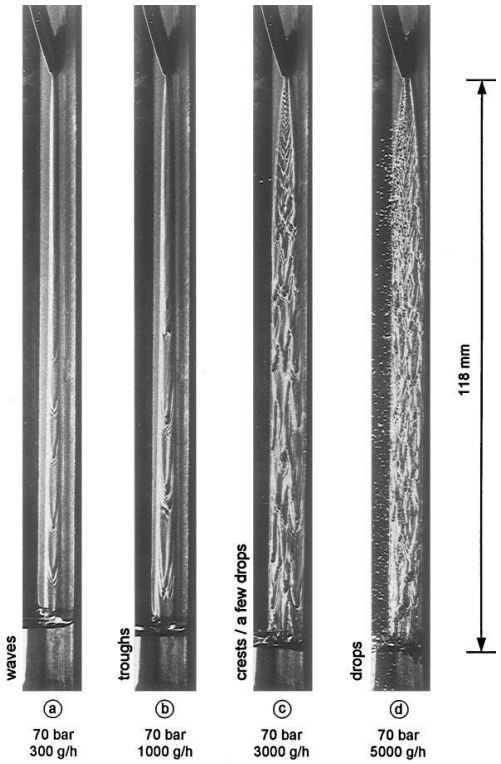


Figure 1. 13. Film liquide à pression constante et température constante (40°C) sur acier inoxydable [56]

Stockfleth et Brunner [51] étudient eux aussi le comportement hydrodynamique de trois systèmes (eau+CO_2, tensio-actifs aqueux + CO_2 et tocophérols + CO_2) dans une colonne à garnissage à contre-courant. Grâce à quatre fenêtres disposées le long de la colonne de 1,89m de hauteur, ils ont pu réaliser différentes observations visuelles, mettant en évidence l'existence d'un film ruisselant à la surface du garnissage (garnissage Sulzer) qui n'est pas mouillé en totalité. Ils ont également déterminé les caractéristiques hydrodynamiques de leur dispositif, à savoir le point d'engorgement, la perte de pression linéique, la rétention opératoire, etc.

Quelques années plus tard, ces même auteurs [57] déterminent l'épaisseur du film liquide ruisselant sur le garnissage (observé précédemment [51]), les points d'engorgement et le régime d'écoulement dans une colonne haute-pression dans le cadre du traitement d'une huile de maïs.

Des travaux récents (2019) de Brockkötter et Jupke [58] proposent une analyse par CFD (Computational Fluid Dynamics) des écoulements dans une colonne de fractionnement garnie avec du garnissage Sulzer CY à haute pression, en utilisant la modélisation par la méthode des Volumes de Fluides (VOF). Leurs résultats semblent montrer que la phase liquide est dispersée sous forme des gouttelettes dans le contacteur, sans qu'il soit clair si cette description correspond à une hypothèse ou à un résultat de simulation.

Conclusion

Comme nous venons de le détailler, il n'est pas aisé de décrire finement le comportement hydrodynamique des phases dans le contacteur pour un dispositif expérimental donné. L'étude de ces contacteurs, d'un point de vue de leur conception et de leur opérabilité est généralement réalisée sur la base de mesures expérimentales de grandeurs telles que la perte de charge linéique ou la rétention liquide, de façon analogue aux méthodes utilisées dans le domaine de la séparation gaz-liquide. A noter que la rétention de liquide dans la colonne joue un rôle important notamment si la résistance au transfert de matière est localisée dans la phase liquide.

1.3.3. Section Récupération

La *section Récupération* permet de séparer en tête de colonne l'extrait liquide et le CO_2, en vue de son recyclage. Plusieurs options sont possibles pour séparer le(s) soluté(s) du solvant. Dans la plupart des cas, la séparation est effectuée par une réduction du pouvoir solvant par diminution de la pression ou augmentation de la température [23]. Pour ce faire, un ou plusieurs séparateurs sont placés en sortie de la tête de colonne. La présence de plusieurs séparateurs (à des températures et pressions différentes) peut permettre la récupération du soluté à différentes compositions ou un pré-fractionnement de l'extrait. Cette méthode par décompression est souvent utilisée pour sa facilité de mise en œuvre mais elle entraîne des coûts énergétiques importants liés à la re-compression du CO_2 en sortie du dernier séparateur. L'inconvénient de cette technique est une séparation mécanique des phases dans les séparateurs imparfaite due aux débits importants de CO_2, ce qui conduit à l'entraînement mécanique du soluté comme cela a été mis en évidence dans la littérature [59], [60], [61].

La récupération de l'extrait peut également être réalisée par absorption ou adsorption. La récupération de l'extrait par absorption à l'eau est notamment mise en œuvre dans le cas de la récupération de la caféine après extraction au CO_2 supercritique. On retrouve aussi la récupération de la caféine par adsorption sur charbon actif [62].

G. Brunner [23] précise que le cas est très favorable quand le composé qui adsorbe et le soluté forment un produit utile comme pour la synthèse d'acétate de tocophérol [63]. Ces techniques de récupération de l'extrait sont notamment intéressantes pour réduire les coûts énergétiques du procédé.

Dans le même objectif de diminution des coûts énergétiques, l'utilisation de membranes est également possible pour la récupération de l'extrait [64], [65], [66], [67]. Cependant, malgré

les résultats encourageants démontrés dans ces travaux, ce système de récupération est encore peu étudié et utilisé à l'heure actuelle.

Enfin, une colonne de distillation peut être associée au procédé de fractionnement supercritique pour la récupération du soluté comme décrit par Brignole *et al.* [68] à propos de la séparation eau/alcools. Cette solution est tout de même plus coûteuse en termes d'investissement et de fonctionnement.

1.3.4. Section Recyclage

La *Section Recyclage* CO_2 concerne le cycle de régénération du solvant. Après récupération de l'extrait par décompression, le solvant peut être recyclé en alimentation de colonne. Le coût de ce recyclage est alors directement lié au taux de solvant et à son mode de recompression.

Deux modes de recompression sont communément employés, soit avec une pompe, auquel cas un condenseur doit être utilisé en amont de la pompe pour que le CO_2 soit pompé à l'état liquide, soit avec un compresseur, ce qui nécessite souvent un refroidissement du CO_2 avant injection dans la colonne, comme on peut le voir sur la Figure 1. 14.

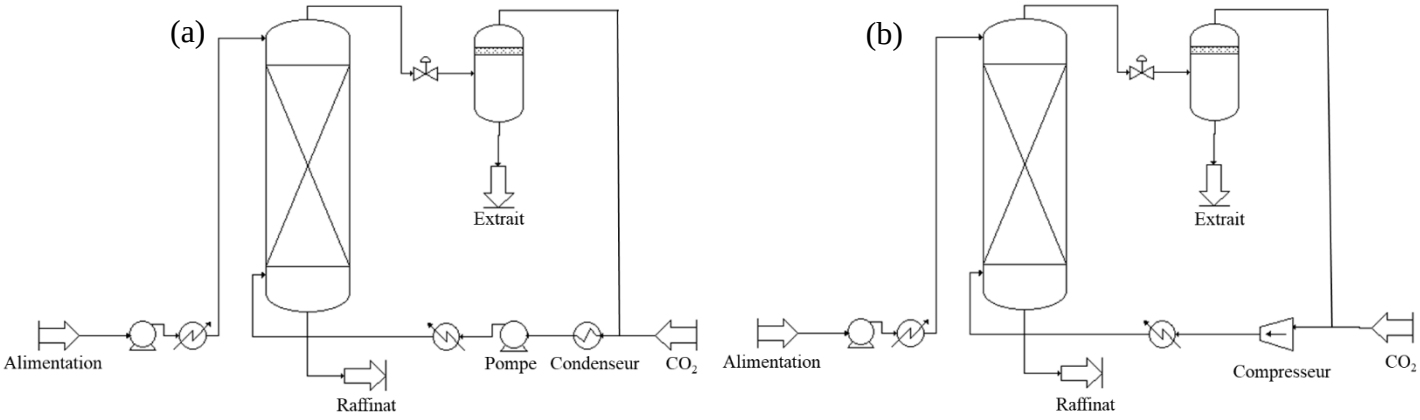


Figure 1. 14. Cycle de régénération du solvant avec (a) un compresseur et (b) un condenseur + pompe

Smith *et al.* [69] ont réalisé une analyse du procédé d'extraction supercritique pour plusieurs configurations de recyclage. Les différents cycles sont analysés en termes de perte énergétique et exergétique. Cette étude montre que, par exemple pour une température de travail aux alentours de 40°C et une pression de 10 MPa dans l'extracteur, l'analyse exergétique est en faveur d'un cycle avec pompe, quelle que soit la pression du séparateur (Figure 1. 15).

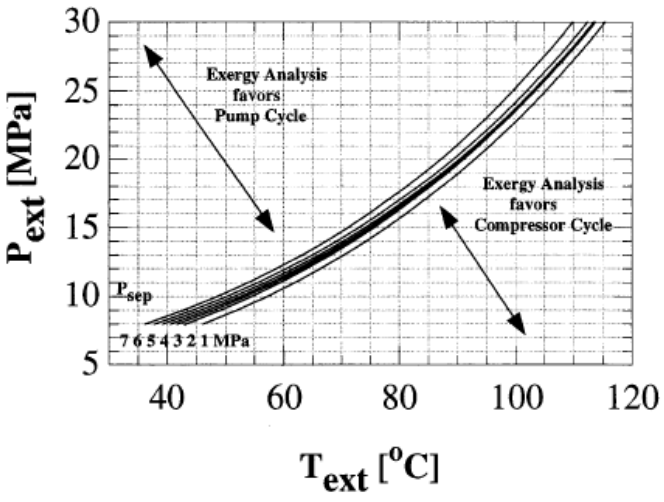


Figure 1. 15. Choix entre compresseur et pompe pour recyclage du solvant en fonction de la pression et de la température de travail [69]

Diaz *et al*. [70] ont utilisé des calculs thermodynamiques et ont procédé à une campagne expérimentale à l'échelle laboratoire pour évaluer différents schémas de recyclage du solvant dans le procédé de fractionnement supercritique (appliqué à la déterpénation d'huile de zeste d'orange ou de citron). Le cycle de régénération du solvant avec un compresseur a prouvé être le cycle optimal dans tous les cas étudiés. Par exemple, ils ont simulé et optimisé le fractionnement supercritique avec une alimentation de 25 kg/h de 98% massique de limonène et 2% massique de linalol dans une colonne de 25 étages (alimentation à l'étage 11) pour obtenir un concentré d'huile de zeste d'orange 5 fois plus concentré qu'initialement au raffinat. Le modèle d'optimisation a déduit un coût opératoire (représenté par (i) le coût électrique de la pompe ou du compresseur, (ii) l'eau de refroidissement et (iii) le chauffage avec vapeur) avec le cycle avec compresseur est de 0,57 US$/kg de produit et de 4,03 US$/kg de produit pour le cycle avec pompe (fractionnement à 57°C, 10 MPa). Ils trouvent donc un coût opératoire presque 10 fois plus élevé pour le cycle avec pompe (lié au coût énergétique du condenseur). Le cycle avec compresseur est donc largement préférentiel et leurs résultats à ces conditions-là sont en accord avec l'étude exergétique de Smith *et al.* [69] présentée ci-dessus.

Malgré le fait que le cycle avec un compresseur semble être la meilleure alternative dans la plupart des cas reportés dans la littérature, le cycle avec un condenseur et une pompe reste le plus utilisé car le plus facile à mettre en œuvre. Il présente en outre l'avantage d'un investissement moindre, et offre un bon contrôle du débit de solvant. Par ailleurs il présente un coût énergétique plus faible que celui des cycles avec compresseur pour des pressions de compression supérieures à 30 MPa [23] contradictoire avec le paragraphe précédent. Le

principal inconvénient d'un cycle avec pompe est la présence obligatoire de deux échangeurs, un en amont de la pompe pour condenser et sous-refroidir le CO_2 et un en aval de la pompe pour amener le CO_2 à la température souhaitée dans le contacteur (Figure 1. 14a). Au contraire, dans un cycle avec un compresseur un seul échangeur est nécessaire (Figure 1. 14b) dans lequel il n'y a pas de changement d'état du CO_2.

1.3.5. Applications du fractionnement supercritique

Le fractionnement supercritique de liquides par les fluides supercritiques, et particulièrement par le CO_2 supercritique, a fait l'objet de nombreux travaux depuis et plusieurs applications ayant été développées à l'échelle du laboratoire. G. Brunner [23] en 2009 présente les applications du fractionnement supercritique pour (i) le fractionnement d'huiles alimentaires, (ii) d'huiles essentielles et (iii) de solutions aqueuses et en particulier le mélange eau-éthanol. Dans une revue récente, Bejarano *et al.* [26] présentent de façon détaillée les principaux cas d'études du fractionnement supercritique. Il divise lui aussi en trois parties les principales recherches scientifiques en fonction de l'application visée : le fractionnement d'huiles comestibles (comme les huiles de poisson), le fractionnement d'huiles essentielles notamment pour la déterpénation et enfin le fractionnement de solutions aqueuses (le plus souvent alcooliques). A noter que ce fractionnement est moins étudié que celui des huiles essentielles ou alimentaires. Pour l'ensemble de ces applications, sont précisées les conditions opératoires (température, pression) ainsi que l'objectif de séparation et le type de contacteur utilisé. On remarque que les colonnes à garnissage sont les plus souvent utilisées, à contre-courant en continu ou en mode semi-continu.

De même, Carlos Pieck [24] en 2015 propose un état de l'art détaillé du fractionnement supercritique de mélanges liquides. Il énumère par ordre chronologique (de 1987 à 2015) les travaux scientifiques sur le fractionnement supercritique (environ 90 articles). Plus récemment, en 2019, Manjare and Dhingra [71] ont établi une revue de l'utilisation des fluides supercritiques pour les procédés de séparation et de purification. Y sont abordés l'extraction d'huile de tournesol, d'huile de sésame, la récupération d'alcool par fractionnement supercritique, l'extraction de la caféine, etc. ainsi que le fractionnement supercritique assisté par ultrasons.

Comme nous pouvons le voir, un nombre assez important de travaux relatifs au fractionnement de mélanges liquides par CO_2 supercritique ont été publiés ces dernières années. Les approches proposées dans la littérature sont généralement basées sur une analyse des

performances d'une technologie donnée pour réaliser la séparation d'un certain type de mélange, comme une solution d'éthanol, une huile essentielle, etc. Dans certains cas, une analyse du comportement thermodynamique est réalisée de sorte à relier ces performances à l'influence des conditions opératoires sur le comportement thermodynamique du mélange étudié. Les performances sont parfois traduites en Hauteur Equivalente à un Plateau Théorique (HEPT) ou Hauteur d'Unité de Transfert (NUT) selon l'approche utilisée pour modéliser l'opération unitaire.

Finalement, l'analyse de la littérature fait apparaître différents types d'approches utilisées pour étudier cette opération de séparation, que l'on peut en classer en cinq grandes catégories :

- Approche thermodynamique : étude des diagrammes ternaires, choix des conditions opératoires grâce à l'étude du comportement thermodynamique du mélange
- Approche expérimentale : caractérisation d'un dispositif expérimental grâce à des campagnes expérimentales, pour la détermination des performances de séparation, de paramètres hydrodynamiques, des propriétés physico-chimiques
- Approche par modélisation/simulation : modélisation par un modèle d'étages d'équilibre ou par un modèle de transfert ou non-équilibre (détails dans le paragraphe 1.3.5.3)
- Approche mathématique : déduction par des modèles mathématiques statistiques des conditions les plus favorables au fractionnement supercritique
- Approche par CFD : simulation des écoulements d'une ou deux phases au sein du contacteur

Nous proposons dans la suite de cette section une description plus détaillée des principaux résultats et approches utilisées pour étudier le fractionnement d'huiles essentielles ou alimentaires dans un premier temps, puis de mélanges aqueux dans un second temps et de manière plus détaillée.

1.3.5.1. Fractionnement d'huiles essentielles ou alimentaires

Le fractionnement des huiles alimentaires ou la déterpénation d'huiles essentielles a très majoritairement été étudié sous l'angle expérimental [26]. Les travaux de Eisenbach [72] sur le traitement de l'huile de morue en 1984 sont souvent référencés comme étant la première application du fractionnement supercritique. Le fractionnement d'huiles alimentaires comme l'huile de poisson a été étudié très tôt, dans les années 1990 par Krukonis *et al.* [73] ou encore Nilsson *et al.* [32].

Brunner *et al.* en 1991 [74] se sont intéressés à l'extraction du tocophérol à partir de condensats de désodorisation d'huiles comestibles. Ils utilisent une colonne à garnissage à contre-courant (3m de hauteur et 17,5mm de diamètre) en mode batch puis en mode continu à 343K et dans la gamme de pression [13-25] MPa. Ils étudient l'utilisation d'éthanol comme co-solvant à différentes concentrations.

L'approche est principalement expérimentale, complétée par une étude thermodynamique en assimilant le mélange complexe constitué d'une dizaine de composés à un pseudo-binaire.

Ooi *et al.* [75] en 1996 ont réalisé la purification d'huile de palme brute par fractionnement au CO_2 supercritique en continu dans une colonne à garnissage à contre-courant suivie par trois séparateurs en série. La gamme de pression étudiée est de [10,3-27,4] MPa, à une température allant de 50 à 60°C, avec un taux de solvant de 10 à 110. Après fractionnement, l'huile de palme raffinée contient moins de 0,1% d'acide gras libres si l'éthanol est utilisé comme co-solvant. En 2006, G. Brunner et M. Chuang [39] ont également traité de l'huile de palme dans le but de concentrer des composés minoritaires comme le carotène dans l'huile. Ils n'utilisent pas une colonne à garnissage à contre-courant mais une succession de mélangeurs-décanteurs à l'échelle pilote. Ils concluent que leur installation, composée de 5 mélangeur-décanteurs, équivaut à 4 étages théoriques, à 60°C et 14 MPa, et permet de concentrer jusqu'à 200 fois les carotenoïdes et jusqu'à 90 fois le tocochromanol.

L'efficacité de ce procédé de fractionnement pour la désacidification d'huile alimentaire a également été montrée expérimentalement par Dunford N. and King J. [76] en ce qui concerne le traitement de l'huile de son de riz. La purification de l'huile a été réalisée dans une colonne à garnissage à contre-courant en mode semi-batch, en mettant en place un gradient de température dans la colonne. Celui-ci a permis de limiter la récupération parasite de triacyglycérol dans l'extrait.

Le procédé de fractionnement a été mis en œuvre avec succès pour la déterpénation d'huiles essentielles, telles que l'huile de citron. En 1998, Sato *et al.* [77] ont réalisé cette séparation dans une colonne à contre-courant en continu avec un reflux interne par gradient de température et avec un reflux externe. Avec un reflux interne (colonne allant de 313K en pied de colonne à 333K en tête de colonne) à 8,8 MPa, la phase raffinat n'est pas obtenue car tout est soluble dans le CO_2 supercritique.

Une autre application d'intérêt dans le domaine du traitement des huiles est la récupération de molécules à haute valeur ajoutée, comme le squalène, contenues dans des résidus d'huiles

alimentaires. Dans ce contexte, Ruivo *et al.* [41], ont mis en œuvre le fractionnement de solutions modèle squalène/acide oléique dans un contacteur membranaire. Ils ont testé 6 membranes différentes à 313K et 18 MPa et ont comparé les résultats à ceux obtenus sur une colonne à garnissage à contre-courant aux mêmes conditions opératoires. En colonne, avec un taux de solvant de 40, ils obtiennent un taux de récupération de 88% de squalène à l'extrait. Concernant les résultats avec membrane, les meilleurs résultats sont obtenus avec la membrane avec un revêtement de 10 μm de polydiméthyle siloxane avec un perméat composé à 78% massique de squalène (alimentation 66% massique de squalène).

1.3.5.2. Fractionnement de solutions aqueuses

Le fractionnement de solutions aqueuses a été beaucoup moins étudié que le fractionnement d'huiles et, dans ce domaine, les études portent principalement sur le fractionnement de solutions aqueuses alcooliques ou la récupération d'arômes, comme on peut le voir sur les principales études portant sur les solutions aqueuses résumées dans le Tableau 1. 2.

Tableau 1. 2. Fractionnement supercritique de solutions aqueuses

Date	*Nom*	*Soluté*	*Approches*	*Objectifs*	*Références*
1988	Daurelle	1-propanol et 2-propanol	○ Expérimentale : 308-333K, 10-15 MPa %alim : 10-15% mass	Mettre en évidence l'efficacité de leur pilote et atteindre les grandeurs caractéristiques du transfert de matière	[78]
1993	Ikawa *et al.*	Ethanol	○ Thermodynamique : étude diagramme ternaire (333K, 10 MPa) ○ Expérimentale : fractionnement standard et fractionnement avec reflux externe (taux de reflux entre 2 et 15) %alim : 83,5% mol ○ Simulation : modèle d'équilibre	Evaluer les performances du procédé et concentrer à plus de 99% l'éthanol dans une colonne à plateaux	[79]
1993	Bernad *et al.*	Ethanol	○ Thermodynamique : étude diagramme ternaire (313K, 10 MPa) ○ Expérimentale : alim : 30% mass ○ Simulation : modèle d'équilibre	Evaluer le transfert de matière entre la phase liquide et supercritique dans une colonne à garnissage	[80]
1997	Dooley *et al.*	Acide acétique, alcools et autres amphiphiles	○ Thermodynamique : régression de coefficients d'interaction binaire ○ Expérimentale : 323K, 7-17 MPa	Etudier le fractionnement complexe dû à la présence de plusieurs constituants ayant des interactions entre eux	[81]
1998	Güvenç *et al.*	Ethanol	○ Expérimentale : 313K, 10-14 MPa,	Extraction de l'éthanol fermentaire en mode semi-continu	[82]
1999	Güvenç *et al.*	Ethanol	○ Expérimentale : 313-333K, 8-16 MPa, %alim : 15-75% vol	Extraction d'éthanol synthétique et fermentaire en mode semi-continu	[83]
1999	Laitinen et Kaunisto	Butanol	○ Expérimentale : 313K, 10 MPa, S/F=0,7 à 2,7 %alim : 5% mass	Extraction du 1-butanol dans une colonne agitée type Rushton	[34]
1999	Gamse *et al.*	Ethanol/Arôme	○ Expérimentale : 293K, 9-16 MPa, S/F=3,75 à 30 %alim : 11,3% vol	Production d'un alcool à 3% volumique dans une colonne en continu	[84]
2001	Señoráns *et al.*	Ethanol/Arôme	○ Expérimentale : 313K, 10-30 MPa, S/F=13,5 / Différentes pressions d'études au niveau des 2 séparateurs	Récupération d'arômes à partir de boissons alcooliques distillées dans une colonne à contre-courant en continu	[85]

Tableau 1.2. Fractionnement supercritique de solutions aqueuses (suite)

Date	*Nom*	*Soluté*	*Approches*	*Objectifs*	*Références*
2003	Señoráns *et al*	Ethanol/Arôme	○ Expérimentale : 303-353K, 7-30 MPa S/F=2 à 20 ○ Mathématique : calculs statistiques	Optimisation du fractionnement supercritique dans une colonne à contre-courant pour l'isolation de l'arôme de l'eau-de-vie de vin	[87]
2003	Budich et Brunner	Ethanol	○ Thermodynamique : étude diagramme ternaire + détermination expérimentale de l'équilibre L/V à 333K 10 MPa ○ Expérimentale : hydrodynamique, évaluation HEPT, reflux externe, 333K, 10 MPa, S/F=10 à 60	Extraction de l'éthanol à partir de solutions aqueuses, détermination de l'équilibre liquide/vapeur, détermination point d'engorgement	[7]
2014	Garrett *et al.*	Acide acétique	○ Expérimentale : 298-333K, 10-17 MPa ○ Mathématique : RSM (Response Surface Methodology)	Fractionnement supercritique dans une cellule en mode semi-continu d'acide acétique	[13]
2015	Pieck *et al.*	Ethanol	○ Expérimentale : 333K, 10,1 MPa, S/F=5,2 à 78,8 %alim : 40% mass Hydrodynamique ○ Simulation : modèle d'équilibre	Etude du fractionnement de l'éthanol dans des colonnes à l'échelle laboratoire, pilote et industrielle	[88]
2015	Lalam *et al.*	Isopropanol	○ Thermodynamique : diagrammes ternaires ○ Expérimentale : 313-333K, 10-20 MPa, S/F=4 à 11 %alim : 5-60%mass ○ Simulation : modèle d'équilibre	Evaluation expérimentale et théorique des performances de séparation eau/iPA dans une colonne à garnissage à contre-courant	[59]
2016	Solana *et al.*	Butanol	○ Expérimentale : 298-323K, 10-25 MPa S/F=1,25 à 7,5 $[butanol]_{alim}$: 12-25 g/L	Récupération de n-butanol à partir de fermentation pour bio butanol par fractionnement dans une colonne à garnissage à contre-courant	[89]
2018	Gañán *et al.*	Isopropanol	○ Simulation : modèle de non-équilibre	Modélisation et simulation d'une colonne de fractionnement supercritique : fractionnement du mélange eau/isopropanol	[90]
2019	Brockkötter et Jupke	Eau	○ CFD	Modélisation de l'hydrodynamique d'une colonne haute pression	[58]

Le Tableau 1. 2 montre que seules deux études portent sur le fractionnement de solutions d'acides carboxyliques et notamment d'acide acétique. Nous détaillerons plus amplement ces études dans le paragraphe 1.4.2. On peut trouver dans la littérature d'autres études portant sur l'extraction fluide-liquide d'autres acides carboxyliques mais le solvant est assisté par un extractant, constituant formant un complexe avec le soluté. On parle dans ce cas d'extraction supercritique réactive [91], [92], [93].

On observe dans le Tableau 1. 2 que dans la plupart des cas, le fractionnement supercritique est abordé par des approches expérimentales sur des colonnes à contre-courant. Les températures et pressions de travail sont similaires pour la plupart des études. Les taux de solvants peuvent être très élevés (un S/F de 60 pour l'étude sur le fractionnement de solutions d'éthanol [7] ou encore un S/F de l'ordre de 80 pour l'étude de Pieck *et al.* [88]).

Le fractionnement de solutions aqueuses peut plus facilement être décrit par les outils de modélisation classiques que l'extraction d'huiles végétales ou d'huiles essentielles, en raison de la plus grande facilité à modéliser les équilibres entre phases des systèmes CO_2/eau/alcools. Dans ce domaine, les simulations avec un modèle d'équilibre sont les plus utilisées par rapport aux simulations avec un modèle de transfert ou non-équilibre. Nous allons voir plus en détails l'état de l'art sur la simulation du procédé de fractionnement dans le paragraphe 1.3.5.3.

C'est sur ces approches de modélisation que porte la section suivante.

1.3.5.3. Simulation de la colonne de fractionnement

Comme pour les opérations de séparation gaz-liquide ou liquide-liquide, les phénomènes de transfert ayant lieu entre les phases au sein d'une colonne de fractionnement peuvent être modélisés avec deux approches différentes : (i) un modèle d'équilibre basé sur la notion d'étages théoriques ou (ii) un modèle de transfert, encore appelé modèle de non-équilibre, basé sur la description des cinétiques de transfert de matière interphasiques.

c) Modèle d'équilibre

Le modèle d'équilibre est basé sur la notion d'étage théorique c'est-à-dire que la colonne de fractionnement est représentée par une succession d'étages (Figure 1. 16) où les phases liquide et fluides sont considérées à l'équilibre thermodynamique en quittant l'étage. Seules les données d'équilibre thermodynamique sont alors prises en compte dans ce modèle.

Ce modèle d'équilibre est le plus utilisé dans la littérature pour simuler le fractionnement supercritique car il ne nécessite que les données thermodynamiques. Il est par ailleurs disponible dans de nombreux logiciels commerciaux de simulation de procédés.

Ce modèle peut être utile pour étudier les performances d'un procédé en fonction des conditions opératoires. Il est ainsi possible de comparer ces performances en fonction de paramètres tels que la pression, la température, la composition des phases en entrée ou encore de déterminer les conditions opératoires les plus favorables pour atteindre des performances de séparation imposées. Cette approche permet également de simuler des modes de fonctionnement plus élaborés mettant notamment en jeu un reflux d'extrait. Cependant, son apport en conception du procédé reste limité puisqu'elle ne tient pas compte des propriétés physico-chimiques des phases en présence et de leur éventuelle évolution au sein du contacteur, ni du comportement hydrodynamique des phases, qui ont un impact majeur sur le transfert de matière entre les phases.

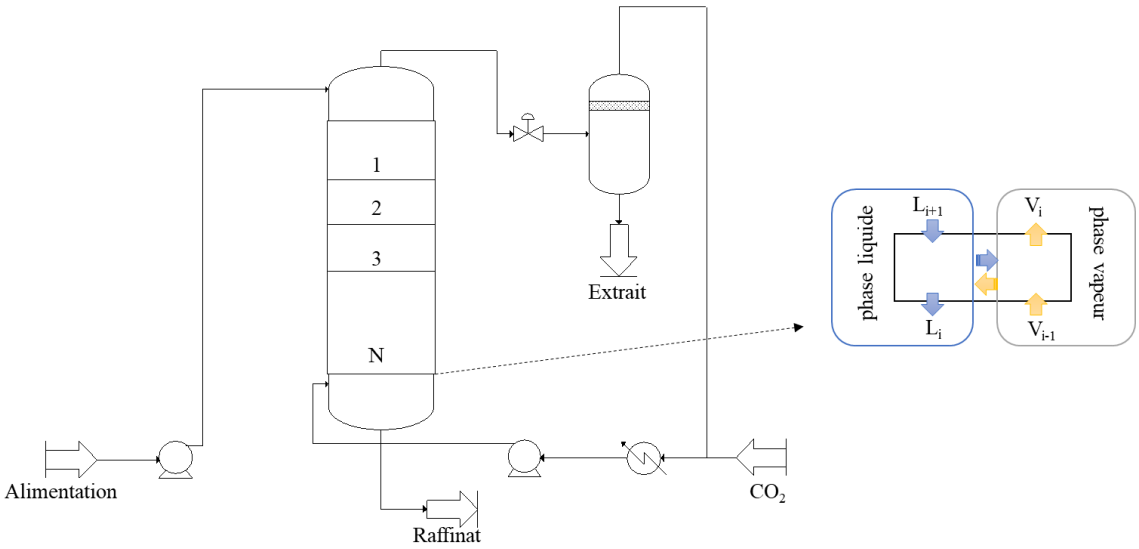


Figure 1. 16. Représentation schématique de la simulation de la colonne de fractionnement avec modèle d'équilibre

En 1997, Chrisochoou et Stephan [94] ont simulé une colonne de fractionnement à contre-courant en continu avec un modèle d'équilibre reposant sur l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong pour décrire les équilibres entre phases. Ils ont ainsi simulé le fractionnement d'un mélange aqueux de α-cyano m-phenoxybenzyl alcool et de α-cyano m-phenoxybenzyl acétate. Ils ont concentré leurs travaux sur l'étude de l'influence du taux de reflux (mise en place d'un reflux externe) et du taux de solvant.

Gironi et Maschietti [95] ont simulé le fractionnement supercritique d'ester éthylique contenu dans l'huile de poisson. Le comportement thermodynamique du système est décrit par l'équation d'état de Peng-Robinson. L'huile de poisson est simplifiée en ne considérant que les cinq composés majoritaires et les paramètres du modèle thermodynamique sont régressés à partir de points expérimentaux obtenus en mode semi-continu. Les auteurs ont ensuite simulé le fractionnement continu et étudié l'influence du nombre d'étages théoriques, du taux de reflux (fractionnement avec reflux externe) et du taux de solvant sur la distribution des composés entre l'extrait et le raffinat. Par simulation, ils ont ainsi pu montrer qu'il était possible d'obtenir un raffinat concentré à hauteur de 95% en produits lourds avec un taux de récupération de 95%, en utilisant un contacteur comprenant entre 11 et 30 étages théoriques pour des taux de solvant compris entre 90 et 150.

Pieck *et al.* [88] ont étudié le fractionnement d'une solution aqueuse d'éthanol à différentes échelles. Ils ont simulé ce fractionnement grâce à la méthode de MacCabe et Thiele et à celle de Ponchon et Savarit. Ils ont accès au profil de concentrations le long de la colonne, à la composition du raffinat et de l'extrait. Ils ont conclu que la hauteur de la colonne n'a qu'une faible influence sur la composition de l'extrait et du raffinat. Les expériences avec faible débit de solvant sont affectées par différents problèmes tels que l'entraînement des gouttes à l'échelle laboratoire ou un transfert de matière moins efficace à l'échelle pilote.

Zamudio *et al.* [96] ont proposé une méthodologie pour la modélisation du procédé de fractionnement supercritique appliqué à la séparation alcane/alcool avec un modèle d'équilibre. Leur méthodologie se divise en 7 étapes : détermination expérimentale de l'équilibre entre phases pour chaque binaire solvant/soluté, détermination des courbes de bulle et de rosée pour un mélange avec plusieurs constituants, sélection du modèle thermodynamique et détermination des coefficients d'interaction binaire du modèle si nécessaire, validation du modèle thermodynamique, obtention de données expérimentales de fractionnement, développement de la simulation du procédé, et validation de la simulation grâce aux données expérimentales.

Lalam *et al.* [59] ont également proposé une simulation avec le logiciel ProSim Plus, basé sur la notion d'étages théoriques pour le fractionnement de solution eau/isopropanol dans le but d'évaluer le nombre d'étages théoriques de la colonne expérimentale (entre 1 et 2 étages à 40°C), et l'influence du taux de solvant ainsi que des conditions opératoires (température, pression et concentration en isopropanol dans l'alimentation) sur les performances de séparation.

d) Modèle de transfert

Contrairement à l'approche précédente, le modèle de transfert suppose que les phases liquide et fluide à un niveau donné de la colonne ne sont pas à l'équilibre thermodynamique mais décrit les cinétiques de transfert entre phases et considère que les phases sont à l'équilibre uniquement à l'interface, selon la théorie de la double résistance schématisée sur la Figure 1. 17. Dans cette représentation du transfert entre deux phases, le transfert de matière, l'hydrodynamique, les propriétés physiques et géométriques sont prises en compte contrairement à la description par étages théoriques.

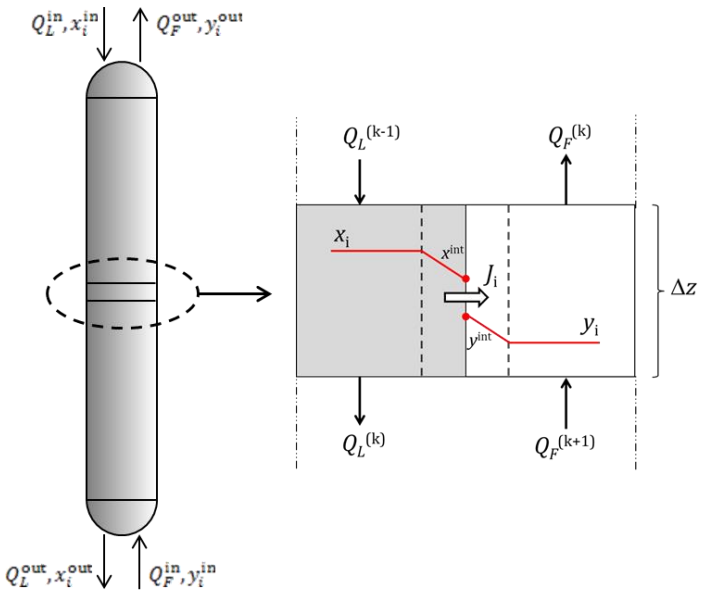


Figure 1. 17. Représentation schématique du modèle de non-équilibre [90]

Les flux de matières transférés entre les phases sont exprimés en utilisant les coefficients de transfert de matière dans chaque phase et une aire d'échange qui dépend du régime hydrodynamique des phases dans le contacteur (gouttes, bulles, film…). La dispersion axiale au sein des phases peut ou non être négligée selon le cas, en particulier en fonction du rapport entre la hauteur de la colonne et la dimension caractéristique du garnissage.

Le fractionnement d'un mélange d'oléate de méthyle et de squalène a été modélisé avec cette approche par Ruivo *et al.* [97]. Ce modèle prend en compte les bilans matières dans la colonne à garnissage et des équations décrivant l'équilibre thermodynamique, et l'hydrodynamique. Ils ont validé leur modèle par une campagne expérimentale. Plus tard, Fernandes *et al.* [98] ont repris le modèle développé par Ruivo *et al.* en intégrant les équations de bilans énergétiques pour simuler une colonne de fractionnement non isotherme. Fernandes *et al.* [99] ont par la

suite simulé le procédé entier de fractionnement supercritique c'est-à-dire la colonne de fractionnement, le séparateur en tête de colonne, un échangeur de chaleur pour refroidir le CO_2 et le compresseur du cycle solvant. Dans ce travail, ils ont présenté une approche améliorée et plus générale du modèle de simulation dynamique du procédé de fractionnement supercritique par rapport à leur précédent travail [98]. Ils ont utilisé cet outil de simulation pour aborder les différents mécanismes gouvernant l'efficacité du procédé. Le modèle a été validé par des données expérimentales sur la désacidification de l'huile d'olive notamment. Le modèle dynamique s'est révélé prédire correctement les compositions des flux et les températures au sein du procédé.

Martín et Cocero [100] ont développé un modèle de simulation du fractionnement de mélanges liquides dans une colonne à garnissage à contre-courant avec un reflux externe, basé sur la résolution des équations de bilans matière et énergie avec équilibre à l'interface. Le transfert de matière est décrit selon la théorie de Maxwell-Stephan concernant la diffusion multi-constituants. Le modèle a été validé par des données expérimentales concernant le fractionnement par le CO_2 supercritique, d'huile comestible (séparation du squalène et de l'oléate de méthyle) et la séparation des éthyles esters d'huile de poisson. Dans tous les cas, l'aire effective d'échange a été ajustée.

Cette approche a été également développée dans notre groupe, en particulier à travers les travaux de Gañán *et al.* [90] qui ont permis de simuler le fractionnement d'une solution eau + isopropanol dans une colonne à garnissage à contre-courant en continu avec un modèle de transfert. Ce modèle ayant été utilisé dans le cadre de ce travail de thèse, il sera plus amplement détaillé dans le chapitre 3.

1.3.5.4. Applications industrielles du fractionnement supercritique

La consommation de CO_2 pour les procédés d'extraction industriels est estimée aux alentours de 15000 à 25000 tonnes par an en 1994 et entre 30000 et 35000 tonnes par an en 2002 [101]. Michel Perrut [102] a réalisé en 2011 l'état des lieux des applications industrielles des fluides supercritiques et particulièrement de l'extraction par CO_2 supercritique, montrant de nombreuses applications, dans différents pays, mais principalement en Asie.

Plusieurs applications industrielles de l'extraction à partir de composés solides ont été décrites dans la littérature. On peut citer notamment l'extraction supercritique de nicotine de tabac [103] ou encore la décaféination du café [104]. Le houblon peut aussi être traité grâce au CO_2 supercritique afin d'en extraire les fractions amères, selon un brevet déposé en 1976 [105] et

aujourd'hui exploité aux Etats-Unis, en Australie ou encore en Allemagne. D'autres applications d'extraction au CO_2 supercritique sont aujourd'hui mises en œuvre à l'échelle industrielle, comme l'extraction d'acides gras de l'orge, l'extraction d'épices [101] ou l'extraction des composés responsables des déviations sensorielles dont le goût de bouchon (à cause du trichloroanysole, TCA ou du 2-methoxy-3,5-diméthylpyrazine, MDMP) naturellement présents dans le liège [106], [107].

Cependant, les applications industrielles du traitement de mélanges liquides par fractionnement supercritique sont rares voire inexistantes malgré le grand nombre d'études à l'échelle laboratoire et l'intérêt que comporte ce procédé. Une des premières applications a été l'extraction en mode semi-continu pour pré-concentrer l'acide eicosapentaénoïque (EPA) et l'acide docosahexaénoïque (DHA) présents dans les huiles de poisson pour des recherches médicales [108]. La société Clariant a mis au point en 2013 une unité industrielle permettant de purifier 30 kt/an de paraffines d'acide sulfonique dans une colonne de fractionnement continue par CO_2 supercritique fonctionnant à contre-courant [109]. On peut également citer le procédé *Solexol* (Canada, Allemagne, Europe, Etats-Unis) à propos du fractionnement d'huile de poisson avec du propane à des conditions proches des conditions supercritiques [110], [111], [112].

1.4. Fractionnement supercritique pour la récupération de produits biosourcés

1.4.1. Généralités

Le développement des biotechnologies constitue aujourd'hui un enjeu important. L'Organisation de Coopération et de Développement Economiques (OCDE) définit la biotechnologie comme « *l'application de la science et de la technologie à des organismes vivants, de même qu'à ses composantes, produits et modélisations, pour modifier des matériaux vivants ou non-vivants aux fins de la production de connaissances, de biens et de services* » [113].

On retrouve dans la catégorie des biotechnologies traditionnelles les différents processus de fermentations, conduisant à de nombreuses molécules d'intérêt. Les principaux produits fermentaires sont présentés sur la Figure 1. 18 [114]. Ces produits sont obtenus par fermentations microbiennes à partir de sucres.

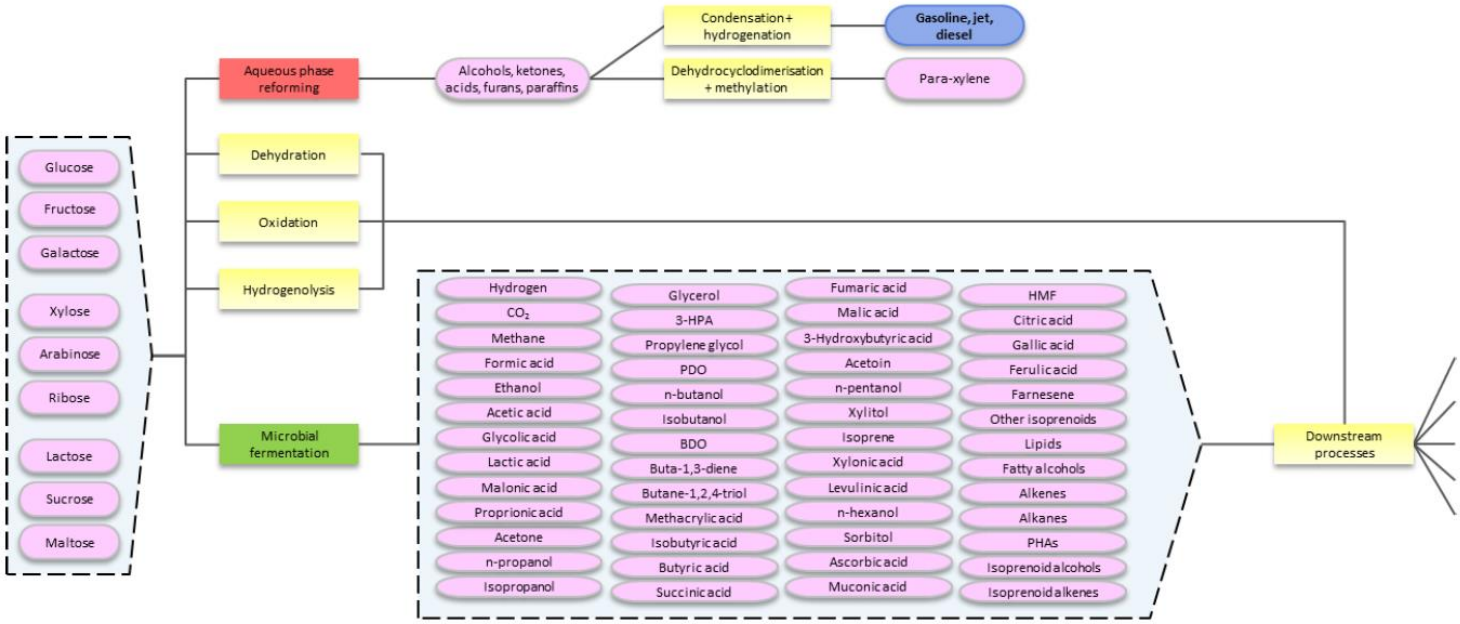


Figure 1. 18. Principaux produits fermentaires

On constate qu'un grand nombre de ces produits fermentaires sont des alcools ou des acides carboxyliques, qui sont généralement obtenus en présence d'une grande quantité d'eau (90-95%) et sont récupérés usuellement par différents procédés tels que la distillation, l'extraction par solvant, etc.

Même si le coût de production de ces produits bio-synthétisés est dominé par le coût des matières premières, la contribution du traitement de purification, le *downstream processing*, n'est pas négligeable et peut représenter environ 30 à 40% du coût total de production [5]. Par conséquent, le développement de procédés alternatifs, permettant la récupération de ces produits est essentiel pour rendre possible leur production à l'échelle industrielle [115]. Selon Wasewar *et al.* [116], le vrai défi dans la commercialisation des technologies fermentaires, notamment pour la synthèse d'acides organiques, est la difficulté de récupérer ces acides, présents dans des solutions aqueuses diluées. De plus, l'utilisation de solvants pétro-sourcés, est à éviter pour la récupération de ces composés.

La solubilité de 14 molécules d'origine bio-sourcées (2,5 acide furandicarboxylique, acide fumarique, glutamique, malique, lévulinique, succinique, etc.) dans divers solvants verts

(CO_2 supercritique, éthanol, liquides ioniques, etc..) a été étudiée par Payne et Kerton en 2010 [117]. Parmi ces molécules, seuls l'acide lévulinique, la γ-hydroxybutyrolactone et le 5-hydroxyméthylfurfural semblent démontrer une solubilité notable dans le CO_2 supercritique pur grâce à leurs faibles interactions intermoléculaires, comparé aux autres composés étudiés (Figure 1. 19). Ils précisent dans cet article que cette solubilité reste beaucoup plus faible que la solubilité de petites molécules comme l'acide acétique ou l'acétonitrile.

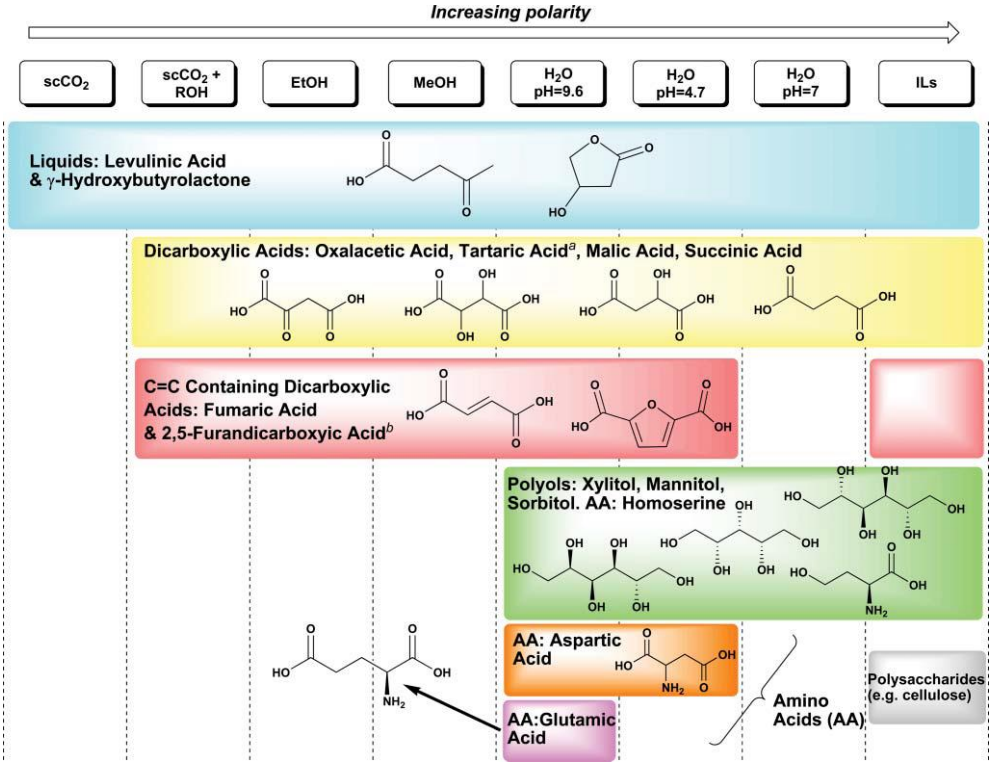


Figure 1. 19. Solubilité de divers produits bio-sourcés dans des solvants considérés comme solvants verts [117]

Il est à noter que certaines de ces molécules bio-sourcées, obtenues par fermentation ou conversion chimique de la biomasse sont d'un intérêt majeur, notamment parce qu'elles sont considérées comme des molécules 'plateforme' pouvant conduire à la synthèse de nombreux autres composés. En 2004, le U. S Department of Energy (DOE) a mentionné 10 molécules chimiques bio-sourcées qui font partie des molécules d'avenir, telles que l'acide succinique, l'acide 3-hydroxypropionique ou encore l'acide lévulinique [1]. Ce classement a par la suite été validé par Bozell et Peterson en 2010 [2] et, plus récemment, le *Lignocellulosic Biorefinery Network* (Royaume-Uni) [118] a identifié 20 molécules bio-sourcées comme constituant de réelles opportunités, l'acide lévulinique étant toujours présent en tête de ce classement, qui fait également apparaître d'autres molécules dites 'plateforme' telles que le 5-hydroxyméthylfurfural (HMF).

Conclusion

Ainsi, la récupération de molécules issues de milieux fermentaires, et plus généralement la récupération de molécules bio-sourcées, grâce à des procédés propres et sélectifs constitue un enjeu majeur pour le développement à plus grande échelle de ces nouvelles voies de synthèses. Dans ce contexte, le fractionnement par CO_2 supercritique peut constituer une alternative qui, compte tenu des propriétés uniques du CO_2 comme solvant, permet d'envisager des séparations sélectives à des niveaux de température faibles, ainsi compatibles avec les propriétés des molécules concernées. De plus, nous avons vu dans le paragraphe 1.2.2 que la solubilisation du CO_2 dans l'eau entraînait la diminution du pH du fait de l'obtention d'acide carbonique et que cette diminution du pH permettrait potentiellement d'éviter une étape d'acidification nécessaire, réalisée lors de la récupération des acides organiques fermentaires par des procédés usuels, dans le but de récupérer la forme non dissociée de l'acide fermentaire. La forme non dissociée étant indispensable pour la récupération d'acides organiques par fractionnement supercritique, la forme ionisée n'étant pas soluble dans le CO_2.

Comme nous l'avons décrit dans la section 1.3.5.2, si ce procédé a pu être mis en place avec un certain succès dans le cas de la récupération d'alcools contenus dans des solutions aqueuses, peu d'exemples ont traité de la récupération de molécules moins solubles telles que les acides carboxyliques. Cependant, comme le montre la Figure 1. 19, certains de ces acides bio-sourcés, notamment l'acide lévulinique et, dans une moindre mesure, certains acides di-carboxyliques comme l'acide succinique, montrent un certain niveau de solubilité dans le CO_2. Parmi cette famille de molécules chimiques, l'acide acétique est relativement soluble dans le CO_2, et bien que rares, certaines études ont montré que le CO_2 pouvait être utilisé pour son extraction (*cf* paragraphe 1.4.2). Contrairement aux autres acides carboxyliques bio-sourcés cités dans la Figure 1. 19, ce composé est facile d'accès, peu coûteux, et un certain nombre de données expérimentales ont été publiées en ce qui concerne les équilibres entre phases du mélange CO_2-eau-acide acétique. Ainsi, dans la suite de cette étude, ce composé sera pris comme molécule modèle, pour évaluer les performances du fractionnement supercritique dans le cadre de la récupération d'acides carboxyliques dilués dans l'eau.

La suite de cette section propose une rapide revue des caractéristiques de ce composé et des procédés traditionnellement utilisés pour le purifier.

1.4.2. Un acide organique modèle : l'acide acétique

Comme nous venons de l'indiquer, l'acide acétique ($C_2H_4O_2$) représenté sur la Figure 1. 20 est un composé peu coûteux et pour lequel de nombreuses données thermodynamiques disponibles comme nous le verrons dans le chapitre 2. Sa production principale est pétrochimique, par carbonylation du méthanol ou oxydation de l'acétaldéhyde. Cet acide est une importante commodité chimique et le marché total de l'acide acétique (bio-sourcé et fossile) représente plus de 8 milliards de dollars par an dont seulement 10% est de l'acide bio-sourcé [114].

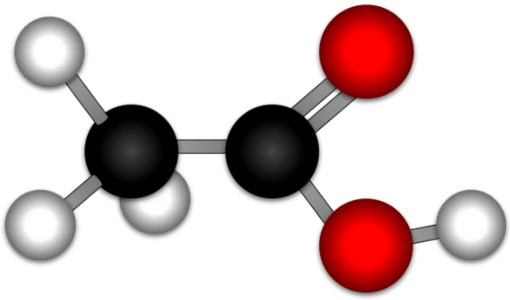


Figure 1. 20. Acide acétique en molécule 3D

Le procédé le plus utilisé pour la production d'acide acétique fermentaire est un procédé allemand. Dans ce procédé, une cuve est remplie de copeaux de hêtre, de charbon et de pulpes de raisin avec une concentration en alcool aux alentours de 12% volumique. Le rendement en acide acétique est de 98% mais le procédé est plutôt lent (environ 1 semaine pour atteindre la concentration désirée) [119].

L'oxydation de la biomasse lignocellulosique génère de nombreux acides organiques (Figure 1. 21) mais la réaction est non sélective et par conséquent le rendement en acide acétique est très faible (≤16%). Un procédé en 2 étapes peut permettre d'augmenter le rendement en acide acétique. Ce procédé inclut l'hydrolyse de la cellulose en intermédiaires (HMF, acide lactique, acide lévulinique) dans des conditions anaérobies. Le rendement maximum obtenu en utilisant $Ca(OH)_2$ pour l'hydrolyse est de 26%. En comparaison avec la cellulose, l'hydrolyse de la chitine par du CuO entraîne un rendement de 38,1% en présence d'oxygène [120].

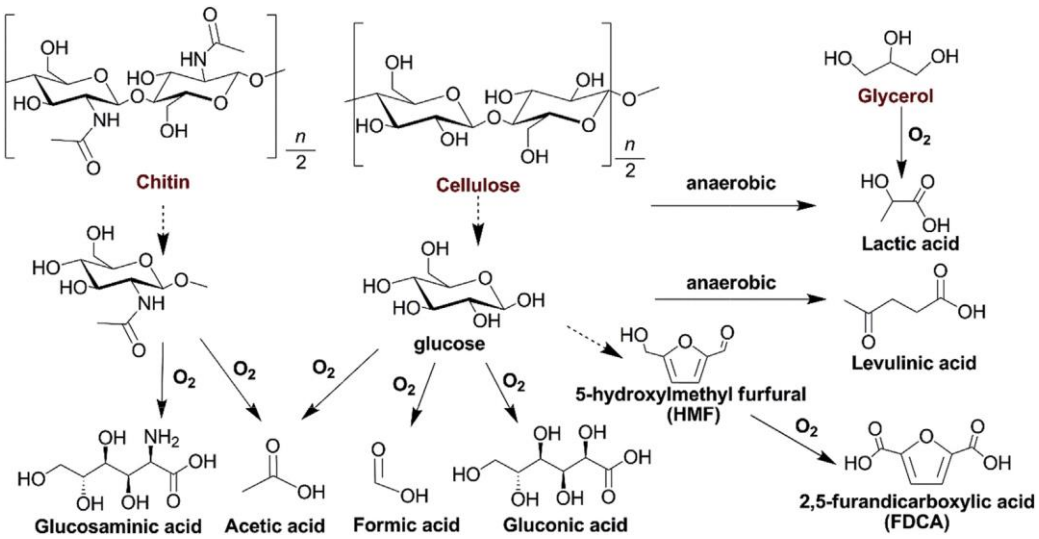


Figure 1. 21. Conversion de la biomasse en acide acétique (et autres acides organiques) [120]

On peut constater dans le Tableau 1. 2 que la récupération par CO_2 supercritique d'acide acétique a déjà été étudiée [81], [13].

Les travaux de Dooley *et al.* [81] traitent de l'extraction avec du CO_2 supercritique d'acide acétique, d'alcools et d'autres amphiphiles contenus dans des solutions aqueuses. Les objectifs sont de déterminer à quel point l'extraction de contaminants peu solubles dans l'eau est efficace en présence de composés organiques très solubles et comment est affectée l'extraction de contaminants très solubles en présence de contaminants moins solubles. Cet article traite plus précisément des équilibres entre phases entre l'acide acétique, les amphiphiles, l'eau et le CO_2. L'extraction dans ce cas-là est plus complexe à cause des interactions moléculaires dans la phase aqueuse et du nombre de composés différents qui composent cette phase.

Garrett *et al.* [13] se sont intéressés à la récupération d'acide acétique dans une colonne en fonctionnement semi-continu. Des acides gras volatils sont produits par les ruminants dans leur système digestif à partir d'hydrates de carbones présents dans leur nourriture. Des recherches récentes ont été mises en place pour mimer *ex-vivo* ce procédé de formation d'acides gras volatils dans la panse de ruminants. Cet article étudie l'extraction avec du CO_2 supercritique de l'acide acétique contenu dans des solutions modèles puis dans des solutions issues de panses de ruminant. Dans cette étude, la température d'extraction varie de 25 à 50°C et le temps d'extraction de 1 à 5h. Les conditions d'extraction ont dans un premier temps été optimisées à partir de solutions modèles avant de traiter des solutions réelles grâce à la méthode de surfaces de réponse (RSM). Les résultats montrent que la température et la pression ont une influence sur la solubilité de l'acide acétique dans le dioxyde de carbone alors que le débit de

solvant et la concentration initiale en acide ont une influence sur le transfert de matière. Le modèle RSM prédit une extraction de 92,5% d'acide pour la concentration initiale en acide la plus élevée (92,4 g/L), le débit de solvant le plus élevé (2,03 g/min), le temps d'extraction le plus élevé (5h), une pression de 14,5 MPa et une température d'extraction de 45°C et les données expérimentales sont en accord avec le modèle. Un modèle dynamique prenant en compte le transfert de l'acide acétique à l'interface de bulles de CO_2 en utilisant un modèle de transfert selon la théorie du double film semble plus en adéquation avec les données expérimentales.

Dans un second temps, des solutions réelles issues de panses de vaches, contenant de l'acide acétique mais aussi des protéines, des composés phénoliques, de l'acide propionique et butyrique ont été utilisées. Les conditions d'extraction sont une température de 50°C, une pression de 17,2 MPa, un débit de CO_2 de 1,95 g/min et un temps d'extraction de 1h. Les résultats montrent une augmentation de la quantité d'acide acétique extraite lorsque la concentration d'acide acétique initiale augmente, contrairement à ce que prévoit le modèle RSM. Si on se place dans les conditions optimales déterminées par le modèle RSM, 50% d'acide propionique et 80% d'acide butyrique sont également extraits. Les auteurs concluent donc que la présence d'autres acides gras volatils qui sont préférentiellement extraits (acide propionique et butyrique) engendre des différences entre le modèle et les données expérimentales.

Nous allons maintenant décrire brièvement les procédés usuels de récupération de l'acide acétique.

1.5. Procédés usuels de récupération d'acide acétique

La récupération/purification de solutés présents en solutions aqueuses (diluées notamment) peut se faire *via* de nombreux procédés tels que la distillation, l'extraction par solvant ou encore l'adsorption. Nous allons nous intéresser plus particulièrement aux procédés cités ci-dessus pour la récupération d'acide acétique à travers quelques exemples.

1.5.1. Distillation

La récupération d'acide acétique contenu dans des solutions aqueuses peut se faire par distillation et notamment par distillation extractive, azéotropique, réactive, etc.

En effet, l'acide acétique peut difficilement être séparé de l'eau par distillation simple car cela entraîne un nombre d'étages importants et un fort taux de reflux [121].

You *et al.* [122] ont travaillé sur l'optimisation d'une colonne de distillation extractive pour la déshydratation de l'acide acétique en utilisant le N-méthyl acétamide comme agent d'entraînement, à la place du N,N-diméthylformamide (DMF) ou diméthylsufoxyde (DMSO) par exemple qui forment un azéotrope avec l'acide acétique. L'agent d'entraînement est mis en contact avec le mélange à séparer dans une première colonne (colonne d'extraction) et une seconde colonne, la colonne de régénération, est utilisée pour régénérer cet agent d'entraînement et récupérer la substance extraite. L'optimisation des deux colonnes entraîne un allégement des coûts opératoires qui sont significatifs. L'acide acétique peut être obtenu avec une pureté élevée.

La tributylamine est également utilisée comme agent d'entraînement [123] pour séparer l'acide acétique de l'eau. Dans ce cas, l'acide acétique et la tributylamine forment une interaction chimique réversible. Le principe est le même que celui cité ci-dessus avec deux colonnes.

L'acide acétique peut également être récupéré dans une colonne de distillation réactive où il est transformé en ester en présence de n-butanol/iso-amyl alcool [124]. Il est ainsi possible de récupérer 30% de l'acide acétique contenu dans une solution aqueuse grâce à l'estérification. Cette solution est applicable lorsque l'ester présente un intérêt.

Chilev *et al.* [125] ont comparé plusieurs modes de distillation différentes (distillation azéotropique, distillation extractive et un procédé hybride extraction/distillation) pour la déshydratation de l'acide acétique. Ils ont étudié 5 agents d'entraînement différents pour la distillation extractive dont l'adiponitrile, qui semble être le plus avantageux à utiliser. Un acide acétique pur à 99,99% est ainsi obtenu dans différentes conditions.

Le principal inconvénient de la distillation est son coût énergétique élevé.

1.5.2. Adsorption

L'adsorption est la rétention à la surface d'un solide des molécules contenues dans un gaz, dans une solution ou en suspension. L'adsorption fait partie des procédés de séparation les plus simples à mettre en œuvre et est réalisée la plupart du temps sur du charbon actif. Dans ce cas, le composé adsorbé n'est pas toujours récupéré et ce procédé est préférentiellement utilisé lorsque l'objectif est la purification de l'eau.

Dessie *et al.* ont étudié l'adsorption d'acide acétique dilué dans l'eau sur du charbon actif [126], le but étant ici de débarrasser l'eau de l'acide acétique et non de récupérer l'acide acétique. La température optimale d'activation du charbon est très élevée (400°C). Les conditions

opératoires sont les suivantes : un temps d'expérimentation de 60 minutes avec une température de 25°C, du charbon actif (0,04g) et de l'acide acétique concentré à 0,097 mol/L. Dans ces conditions plus de 85% de l'acide acétique est adsorbé par le charbon actif.

Outre le charbon actif, les matériaux ioniques comme les résines échangeuses d'ions peuvent être utilisées pour adsorber un soluté grâce à différentes interactions. López et Straathof [115] ont réalisé un état des lieux des adsorbants utilisés pour récupérer des acides carboxyliques ou des sels de carboxylates en fonction du type d'adsorbant (échangeur anionique fort, échangeur anionique faible, échangeur non ionique), du type de pores et de la matrice utilisée. Ils énumèrent environ une quarantaine d'articles de 1994 à 2012 et démontrent ainsi l'intérêt pour cette technique de la communauté scientifique.

Un des principaux avantages de cette technique d'adsorption est la facilité de récupération de la phase auxiliaire. L'adsorbant peut en effet être confiné dans une colonne et manipulé aisément en comparaison avec le procédé d'extraction liquide-liquide pour lequel la récupération du soluté contenu dans le solvant peut nécessiter des équipements coûteux en énergie ou un autre procédé en sortie de colonne pour séparer le solvant du soluté [115].

Le principal inconvénient de l'adsorption est l'incapacité de procéder en mode continu. On peut néanmoins procéder en mode pseudo-continu, ce qui a été le cas de Lee *et al.* par exemple pour la purification d'acide lactique (contenu dans un mélange acide lactique-acide acétique) dans un lit mobile simulé [127]. On peut également citer comme inconvénient le fait que l'adsorbant peut être sujet à l'encrassement, ce qui peut limiter la durée de vie opérationnelle du matériau.

Le charbon actif doit être régénéré et pour cela les composés adsorbés doivent être éliminés en étant brûlés ou par pyrolyse jusqu'à 700°C (régénération thermique). C'est pourquoi, nous avons précisé que le composé adsorbé n'est pas toujours récupéré et que l'objectif principal de ce procédé est la purification de l'eau et non la récupération des acides [128]. Le CO_2 supercritique peut aussi être utilisé pour régénéré le charbon actif et d'autres adsorbants. De Filippi *et al.* [129] ont travaillé sur la désorption d'acide acétique par du CO_2 supercritique et ont observé une vitesse de désorption rapide et une désorption complète de cet acide du charbon actif. Par la suite, Picht *et al.* [130] ont travaillé avec De Filippi et ont étudiés l'adsorption de l'acide acétique et sa désorption du charbon actif par le CO_2 supercritique. Henryk Grajek [131] a fait une revue des travaux sur la régénération de divers adsorbants par le CO_2 liquide et supercritique. Il a notamment étudié l'influence de la température d'adsorption et de désorption de divers constituants dont l'acide acétique, l'influence de la pression et de la masse volumique

du solvant d'extraction, de la solubilité de l'adsorbat dans le solvant d'extraction. Il a aussi étudié le coût de régénération et en a déduit que pour régénérer 1 kg de charbon actif usé à l'aide de CO_2 supercritique, le coût est approximativement de 0,23$ en mode continu. Les propriétés de l'adsorbat (contaminant) influencent le coût de la régénération du CO_2 supercritique plus fortement que les propriétés de l'adsorbant.

1.5.3. Extraction liquide-liquide

La Figure 1. 22 [132] représente le procédé typique de récupération d'acide acétique incluant une opération d'extraction liquide-liquide. On constate que deux distillations sont nécessaires en plus de la colonne d'extraction pour pouvoir récupérer le solvant et le recycler.

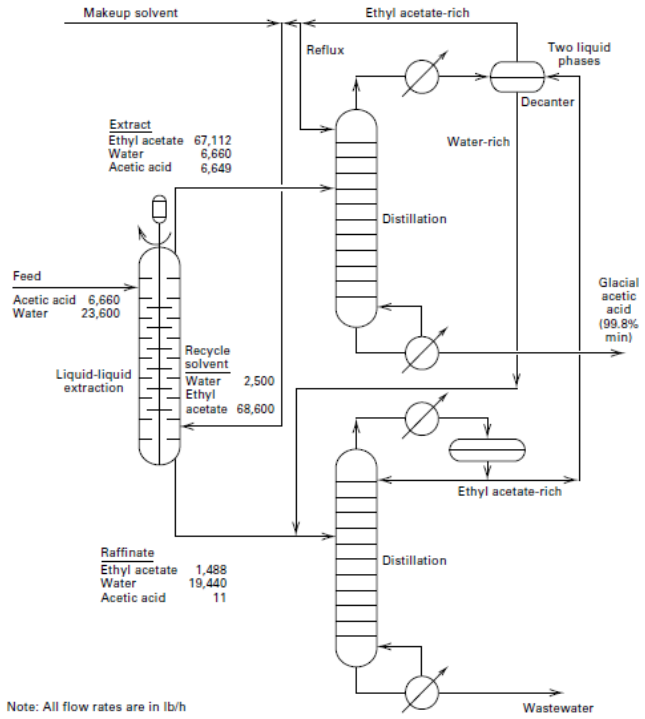


Figure 1. 22. Procédé typique d'extraction liquide-liquide pour la récupération d'acide acétique [132]

Dans le cas présenté sur la Figure 1. 22, l'alimentation est composée de 22% massique d'acide acétique. Le solvant utilisé est l'acétate d'éthyle avec un taux de solvant égal à 2,3. L'acide acétique est récupéré en tête de colonne dans l'extrait, et est séparé ensuite par distillation pour être finalement obtenu avec une pureté égale à 99,8% massique en pied de distillation. Six étages théoriques sont nécessaires dans la colonne d'extraction pour parvenir à ces performances de séparation. A noter que le contacteur est un contacteur avec disques rotatifs.

L'acide acétique dilué dans l'eau peut également être récupéré par extraction réactive [133]. L'extractant peut être l'oxyde de di-2,4,4-triméthylpentyl-n-octyl phosphine ou l'oxyde de tri-

2,4,4-dimethylpenthyl phosphine et le diluant doit comprendre au moins une cétone avec une haute masse moléculaire.

Jang et Wu [134] ont proposé un procédé pour déshydrater l'acide acétique issu d'eaux usées générées pendant la production d'acide téréphtalique. Ce procédé comprend une extraction liquide-liquide et une colonne de distillation (distillation azéotropique). L'extrait issu de l'extraction liquide-liquide est envoyé dans la colonne de distillation pour séparer l'acide acétique du solvant utilisé lors de l'extraction. Les coûts opératoires de ce procédé sont cependant élevés.

1.5.4. Autres procédés

Han *et al.* [135] ont étudié les performances d'une membrane pour la séparation de l'acide acétique en fonction de la pression, du pH, de la concentration initiale en acide, de la température et de la présence éventuelle d'autres composés. Ils en ont conclu que la meilleure stratégie serait d'abord de faire une microfiltration sur le bouillon de fermentation avant de passer à la nanofiltration puis d'évaporer le perméat.

1.6. Conclusion et objectifs de l'étude

Dans ce chapitre, nous avons voulu décrire en détail le principe du fractionnement supercritique utilisant le CO_2 supercritique comme solvant, et ses principales applications. Nous avons pu voir que ce procédé a fait l'objet de nombreuses études depuis une trentaine d'années, principalement dans le contexte du fractionnement d'huiles alimentaires ou essentielles et la désalcoolisation de solutions aqueuses. Les études citées dans ce chapitre proposent différentes approches, allant de l'analyse de résultats expérimentaux, souvent confrontés à des modélisations basées sur différents niveaux de description des phénomènes thermodynamiques, de transfert et hydrodynamiques présents dans le procédé. De façon générale, ces études pointent l'importance de la connaissance du comportement thermodynamique des mélanges mis en jeu et les difficultés d'appréhension des phénomènes hydrodynamiques ayant lieu au sein des contacteurs. Pour conclure, il reste difficile aujourd'hui de savoir pour quelles nouvelles applications cette opération de séparation pourrait être avantageusement déployée et avec quels outils de pré-conception ou de conception il conviendrait de le faire.

Parmi les domaines d'applications qui pourraient s'avérer prometteurs, citons celui de la récupération de molécules bio-sourcées, notamment issues de fermentation, dans le contexte du développement des bioraffineries. En effet, il convient pour récupérer ce type des molécules,

de mettre en œuvre des méthodes de séparation « propres », évitant l'emploi de solvants issus de la pétrochimie, dans des conditions opératoires douces.

L'utilisation de CO_2 supercritique en tant que solvant de séparation est alors une solution séduisante qui pourrait permettre la récupération ou la purification de certaines molécules d'intérêt, en simplifiant les étapes de séparation, si on le compare à l'extraction liquide-liquide, ou en diminuant la demande énergétique du procédé, en comparaison avec la distillation.

C'est dans ce contexte que se situent ces travaux de thèse. L'objectif principal est d'évaluer l'intérêt que peut représenter ce procédé de fractionnement continu pour la récupération de composés à priori 'difficiles', c'est-à-dire peu solubles dans le CO_2 et très dilués dans l'eau, et représentatifs des molécules obtenues par fermentation. Pour des raisons de disponibilités de données thermodynamiques et de facilité de manipulation, le composé modèle choisi est l'acide acétique. Nous avons vu dans la revue de la littérature que, même si peu de travaux concernent l'utilisation de CO_2 supercritique pour la récupération de ce composé, sa faisabilité a été démontrée à l'échelle du laboratoire.

Le second objectif est de proposer, pour évaluer les performances de ce procédé dans ce contexte, une méthodologie de pré-conception, calquée sur les méthodologies traditionnellement utilisées dans le domaine de l'extraction liquide-liquide et développée en quatre points :

- L'analyse du comportement thermodynamique du mélange ternaire CO_2-eau-acide acétique. Cette analyse doit permettre a priori de mettre en évidence les limitations thermodynamiques et l'impact des conditions opératoires sur ces limitations. Cette étude fait l'objet du chapitre 2 de ce manuscrit.
- La mise en œuvre du fractionnement en configuration simple à partir des conditions expérimentales déduites de l'analyse thermodynamique. Le fractionnement sera mis en œuvre expérimentalement et modélisé suivant les approches décrites dans cet état de l'art. Ce point sera développé dans le chapitre 3.
- La détermination basée sur l'analyse des diagrammes ternaires de conditions opératoires en fonctionnement avec reflux permettant d'obtenir les meilleures performances de séparation. Le chapitre 4 présentera cette approche.
- Enfin, l'évaluation de la consommation énergétique d'un tel procédé et sa comparaison au procédé de distillation simple. Cette étude fera l'objet du dernier chapitre de ce manuscrit.

Chapitre 2

Comportement thermodynamique du système CO_2-eau-acide acétique

2.1. Introduction de l'étude thermodynamique

Nous avons pu voir dans le chapitre 1, que le choix des conditions opératoires est primordial pour la conception d'une unité de fractionnement supercritique. Ainsi, la connaissance des propriétés thermodynamiques des corps purs et des mélanges (binaires ou ternaires), en particulier les équilibres entre phases, est-elle nécessaire à la conception de ce procédé, dans des intervalles de température et de pression définis.

L'étude expérimentale du comportement à l'équilibre des différents sous-systèmes binaires et du système ternaire CO_2-eau-acide acétique n'a pas été effectuée au laboratoire car la littérature est riche de données expérimentales pour ce système (*cf.* paragraphe 2.4). Grâce à ces données, nous avons pu modéliser le comportement thermodynamique du mélange ternaire et il en est ressorti des conditions opératoires préférentielles pour la suite de l'étude du procédé de fractionnement pour la récupération d'acide acétique.

Habituellement choisie pour des systèmes sous pression, l'équation d'état cubique Soave-Redlich-Kwong (SRK) [136] avec une modélisation de l'équilibre liquide-vapeur par approche homogène (les fugacités des deux phases liquide et vapeur sont modélisées par la même équation d'état) a été choisie pour représenter le comportement du ternaire CO_2-eau-acide acétique. Cependant, depuis les années 1990, d'autres équations d'état, attractives pour le génie des procédés, émergent telles que l'équation d'état SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) pour la représentation des fluides associatifs (acides carboxyliques, alcools primaires et secondaires, amines). En effet, ces fluides associatifs mettent en jeu des molécules pouvant former des dimères ou des structures plus complexes en phase vapeur ou en phase liquide parfois difficiles à modéliser avec les équations d'état cubiques.

Dans ce chapitre, nous allons décrire dans un premier temps les deux modèles thermodynamiques sélectionnés, puis nous allons présenter l'outil de travail utilisé pour les calculs thermodynamiques, *Simulis Thermodynamics*, composant logiciel jouant le rôle de serveur de calculs de propriétés physico-chimiques et d'équilibres entre phases. Nous allons ensuite détailler la procédure de détermination des coefficients d'interaction binaire employée, basée sur les données expérimentales issues de la littérature, puis aborder les représentations possibles de cet équilibre thermodynamique liquide-vapeur (diagrammes ternaires et diagrammes de Janecke). Enfin, nous approfondirons la sélection des conditions opératoires à travers l'étude des courbes de distribution et de sélectivité.

Pour compléter l'étude, en dernière partie de ce chapitre, nous avons, grâce à un logiciel de calcul géochimique, déterminé la prédominance des espèces en fonction du pH de la solution diluée d'acide acétique sous pression de CO_2 pour un jeu de conditions température/pression. Nous avons vu dans l'état de l'art (chapitre 1, paragraphe 1.2.2) qu'une étape d'acidification du milieu avant la récupération d'acides carboxyliques issus de fermentations par des procédés usuels était nécessaire, pour récupérer la forme non dissociée de l'acide. Nous verrons, aux conditions de température et de pression étudiées, si la solubilisation du CO_2 dans l'eau en présence d'un acide faible (acide acétique) peut permettre de se dispenser cette étape d'acidification du milieu pour la récupération d'acide acétique fermentaire.

2.2. Modèles thermodynamiques utilisés à haute pression

2.2.1. Modèles thermodynamiques usuels

La compréhension des équilibres entre phases des mélanges à haute pression est capitale pour l'étude d'un procédé comme l'extraction supercritique. Pour mener à bien la modélisation de tels systèmes, la première étape consiste à choisir une approche et un ou plusieurs modèles thermodynamiques en accord avec les conditions expérimentales et les composés présents dans le système. La Figure 2. 1 [137] représente un arbre aidant à sélectionner le bon modèle parmi les modèles de coefficients d'activités et les équations d'état traditionnellement utilisées en fonction de ces différents paramètres.

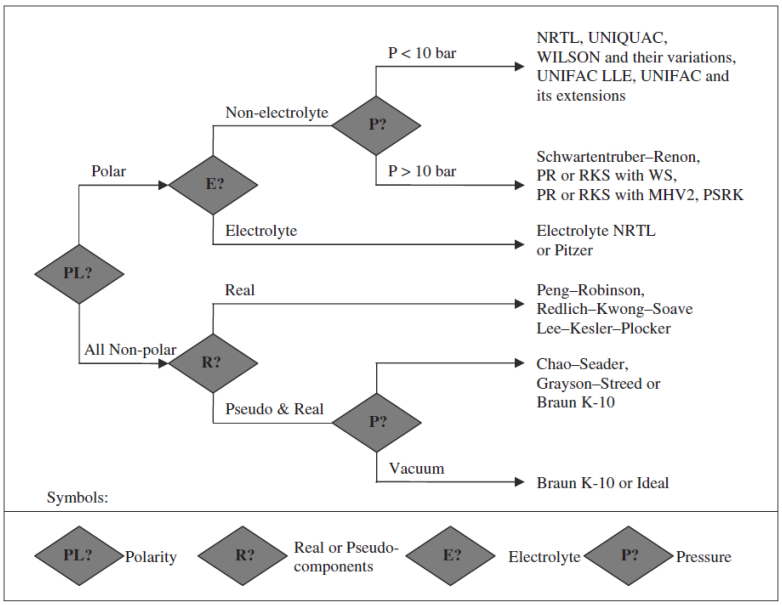


Figure 2. 1. Exemple d'un arbre pour sélectionner le modèle thermodynamique approprié [137]

Les acides carboxyliques sont des composés polaires, notre système ne contient pas d'électrolytes et la pression est supérieure à 1 MPa donc les modèles conseillés d'après l'arbre de décision présenté ci-dessus sont les suivants : Schwartentruber-Renon, Peng Robinson (PR) ou Soave-Redlich-Kwong (SRK) avec Wong-Sandler (WS) comme règle de mélange, et PR ou SRK avec comme règle de mélange Modified Huron-Vidal first order (MHV1) ou Predictive Soave Redlich Kwong (PSRK).

Ces équations permettent d'accéder au calcul des fugacités des composés présents dans le mélange, ce qui permet de résoudre les équations d'équilibre, reposant sur l'égalité des fugacités (équation 2.1) des constituants dans chaque phase.

$$f_i^v(T,P,y_i) = f_i^L(T,P,x_i) \qquad 2.1$$

Avec f_i^V fugacité du constituant i dans la phase vapeur, f_i^L fugacité du constituant i dans la phase liquide, y_i fraction molaire du constituant i dans la phase vapeur et x_i fraction molaire du constituant i dans la phase liquide. Physiquement, la fugacité représente la tendance d'une molécule à quitter une phase pour une autre.

A partir de là, deux approches se détachent pour exprimer ces deux fugacités. Le traitement classique ou modèle hétérogène (aussi appelé γ-φ) et le traitement par équations d'état ou modèle homogène (aussi appelé φ-φ). Dans le premier cas, les fugacités sont calculées différemment (avec un modèle de coefficient d'activité pour la phase liquide et une équation d'état pour la phase vapeur) alors que dans le second cas, les fugacités des deux phases liquide

et vapeur sont calculées avec une équation d'état. La nature polaire des acides carboxyliques et de l'eau et apolaire du CO_2, et l'utilisation de la haute pression, suggèrent l'utilisation de l'approche homogène avec une équation d'état combinée avec un modèle de coefficient d'activité à travers une règle de mélange complexe, de type MHV ou PSRK. Ces règles de mélange complexes permettent l'incorporation de l'expression de l'énergie de Gibbs à l'intérieur de l'équation d'état. Par conséquent, l'équation d'état choisie peut être appliquée à des composants polaires à des pressions élevées [137]. L'équation d'état choisie lors de ces travaux de thèse est l'équation SRK (Soave-Redlich-Kwong) modifiée par Boston-Mathias avec pour règle de mélange complexe PSRK (Predictive Soave-Redlich-Kwong) et le modèle UNIQUAC comme modèle d'énergie de Gibbs. En effet, ce modèle avait déjà été choisi lors de l'étude précédente réalisée au Laboratoire de Génie Chimique concernant la récupération d'isopropanol dilué en solutions aqueuses par fractionnement supercritique [59]. L'équation d'état SRK est une des équations cubiques les plus connues. Cette équation est appelée Equation d'état cubique car lorsqu'elle est développée, elle est du troisième ordre par rapport au volume. L'équation 2.2 présente l'équation d'état SRK sous sa nouvelle formulation développée par Soave en 1972 [136], et appliquée ici à un corps pur. L'équation dépend de trois paramètres, le paramètre d'attraction *a* (équation 2.3), le paramètre *b* ou covolume (équation 2.4) et le facteur α (équation 2.5) qui dépend du facteur acentrique de Pitzer ω et de la température réduite du corps pur. La modification par Boston-Mathias porte sur l'utilisation de la fonction alpha proposée par Boston et Mathias [138] pour les constituants supercritiques (équation 2.6 et 2.7).

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b)} \qquad 2.2$$

$$a = 0{,}42748 \times R^2 \times \frac{T_c^2}{P_c^2} \qquad 2.3$$

$$b = 0{,}08664 \times R \times \frac{T_c}{P_c} \qquad 2.4$$

Si $T < T_{ci}$ [136] ou $\omega_i < \omega_{Lim}$

$$\alpha_i = (1 + (0{,}480 + 1{,}574\omega_i - 0{,}176{\omega_i}^2)(1 - T_{ri}^{0,5}))^2 \qquad 2.5$$

Si $T > T_{ci}$ [138] ou $\omega_i \geq \omega_{Lim}$

$$\alpha_i(T) = \left[exp\left[c_i(1 - T_{ri}^{di})\right]\right]^2 \qquad 2.6$$

Avec T_r, température réduite soit $T_r = \frac{T}{T_c}$, $d_i = 1 + \frac{m_i}{2}$, $c_i = 1 - \frac{1}{d_i}$ et

$$m_i = 0{,}480 + 1{,}57\omega_i - 0{,}176{\omega_i}^2 \qquad 2.7$$

ω_{Lim} racine inférieure de l'équation $m_i=0$

Les paramètres de corps purs des différents constituants composant le système étudié sont disponibles dans le logiciel Simulis Thermodynamics et sont renseignés dans le Tableau 2. 1.

Tableau 2. 1. Paramètres de corps purs nécessaires pour l'utilisation du modèle SRKBM

Constituants	*Température critique (K)*	*Pression critique (MPa)*	*Facteur acentrique*
CO_2	304,21	7,38	0,2236
H_2O	647,09	22,06	0,3449
AA	591,95	5,79	0,4665

La règle de mélange choisie dans le cadre de cette étude est PSRK développée par Gmehling *et al.* [139]. Dans cette règle de mélange, le paramètre *b* est calculé avec une règle de mélange classique (équation 2.8) et le paramètre α selon l'équation 2.9.

$$b = \sum_{i=1}^{NC} b_{ii} z_i \qquad 2.8$$

$$\alpha = \sum_{i=1}^{NC} \alpha_i z_i + \frac{1}{q_i}\left(\frac{G^{ex}(T, P=0, z_i)}{RT} + \sum_{i=1}^{NC} z_i Ln\frac{b}{b_i}\right) \qquad 2.9$$

Avec $\alpha = \frac{a}{bRT}$ *et* $\alpha_i = \frac{a_i}{b_i RT}$ *et* q_i paramètre constant dépendant de l'équation d'état cubique utilisée.

Nous allons voir dans la suite de ce manuscrit qu'en plus des calculs des équilibres entre phases, l'estimation des enthalpies est primordiale non seulement pour la détermination des échanges de chaleur mais aussi pour les calculs de flashs adiabatiques et des procédés complexes de séparation tels que la distillation et l'absorption.

Finalement, nous avons choisi UNIQUAC comme modèle de coefficient d'activité permettant le calcul du terme G^{ex}. Le modèle UNIQUAC ou UNIversal QUAsi Chemical est fondé sur le concept de composition locale [140], [141]. Les coefficients d'activité sont le résultat de la somme de deux termes, un des termes est appelé *terme combinatoire* et l'autre est appelé *terme résiduel* (équations 2.10 à 2.16). Le *terme combinatoire* résulte des différences de tailles et de formes entre les constituants. Le *terme résiduel* prend en compte quant à lui les interactions entre les molécules à travers la connaissance de coefficients d'interaction binaire. Les coefficients d'interaction binaire de ce modèle sont A_{ij}^0, A_{ji}^0, A_{ij}^T, A_{ji}^T, ce sont des coefficients dépendant de la température. Nous allons voir dans le paragraphe 2.4 comment nous avons déterminé ces coefficients d'interaction binaire.

$$Lny_i = Lny_i^C + Lny_i^R \quad 2.10$$

$$Lny_i = \left(\underbrace{L\,n\frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i Ln\frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i}\sum_{j=1}^{n} x_j l_j}_{Lny_i^C} \right) + \left(\underbrace{q_i' - q_i' Ln(\sum_{j=1}^{n} \theta_j \tau_{ji}) - q_i' \sum_{j=1}^{n} \frac{\theta_j' \tau_{ij}}{\theta_k' \tau_{kj}}}_{Lny_i^R} \right) \quad 2.11$$

Avec $l_i = \frac{Z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1)$ et Z=10 (r_i étant le volume de van der Waals et q_i l'aire de van der Waals).

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^{n} q_j x_j} \quad 2.12$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^{n} r_j x_j} \quad 2.13$$

$$\tau_{ij} = exp - \left(\frac{u_{ij} - u_{jj}}{RT}\right) \; avec \; \tau_{ii} = \tau_{jj} = 1 \quad 2.14$$

$$u_{ij} - u_{jj} = \left(u_{ij} - u_{jj}\right)^0 + \left(u_{ij} - u_{jj}\right)^T T \quad 2.15$$

A noter que

$$u_{ij} - u_{jj} = A_{ij} = A_{ij}^0 + A_{ij}^T \quad 2.16$$

Les paramètres d'interaction binaire doivent être régressés sur des valeurs expérimentales, données d'équilibre liquide – vapeur dans notre cas.

Cependant, compte tenu de la nature polaire et associative de l'acide acétique, un autre modèle thermodynamique a été utilisé lors de ces travaux de thèse. Il s'agit du modèle GC-PPC-SAFT, modèle basé sur la thermodynamique statistique, présenté dans le paragraphe 2.2.2.

2.2.1.1. Calculs des enthalpies

Dans le cas d'une approche homogène, l'enthalpie d'un fluide réel est calculée à partir de l'enthalpie du fluide état gaz parfait et d'une équation d'état applicable dans toute la zone fluide.

Le calcul de l'enthalpie d'un fluide réel est représenté dans l'équation 2.17 :

$$H(T,P,z) = H^*(T,z) + (H - H^*)T,P,z \quad 2.17$$

Le terme $(H - H^*)$ est la correction d'enthalpie (enthalpie molaire résiduelle) d'un fluide de composition z à la température T et la pression P par rapport à l'enthalpie du gaz parfait H^* à la même composition, température (équation 2.18).

$$(H - H^*)_{T,P,z} = \int_0^P \left\{ V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,z} \right\} dP \quad 2.18$$

Nous avons fait plusieurs simulations de la colonne de fractionnement avec le logiciel ProSim Plus (présenté dans les chapitres 3 et 4) et avons testé différentes approches du calcul des enthalpies. L'équation d'état de LEE-KESLER (LK) avec ou sans les règles de mélange de PLOCKER (LKP) fournit une meilleure représentation des enthalpies par rapport aux autres équations d'état (SRK, PR, etc.). Dans notre cas, les enthalpies résiduelles liquide et vapeur seront calculées en utilisant l'équation d'état de LK [142].

Dans ce cas, l'enthalpie résiduelle est obtenue avec l'équation 2.19 :

$$\frac{H - H^*}{RT_c} = T_r \left[Z - 1 - \frac{b_2 + \frac{2b_3}{T_r} + \frac{3b_4}{T_r^2}}{T_r V_r} - \frac{c_2 - \frac{3c_3}{T_r^2}}{2T_r V_r^2} + \frac{d_2}{5T_r V_r^5} + 3E \right] \qquad 2.19$$

Les constantes sont directement renseignées dans le logiciel. L'indice *r* représente les propriétés réduites.

2.2.2. Modèles thermodynamiques basés sur la thermodynamique statistique

Les équations d'état cubiques reproduisent bien le comportement de fluides avec des interactions modérément attractives ou répulsives. Dans notre système avec le CO_2 proche de son point critique, l'eau et un acide organique, il peut se créer différents types de liaisons présentant une énergie d'interaction supérieure à celle rencontrée avec des fluides simples. Cette capacité à former des liaisons hydrogène ou d'autres interactions plus fortes est caractéristique des fluides associatifs. Une équation d'état pour modéliser les fluides associatifs appelée SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) a été présentée par Chapman *et al.* [143]. Depuis, de nombreuses versions du modèle SAFT ont vu le jour.

Ce modèle est basé sur la théorie de Wertheim [144] ou théorie de la perturbation. La théorie de la perturbation est une approche de la thermodynamique statistique. La structure du réseau n'est pas définie et c'est une fonction radiale qui décrit le système. Cette fonction est dépendante d'un champ de forces intermoléculaire [145].

Il existe plusieurs modèles de potentiel d'interaction intermoléculaire (modèle de fluide sphères dures, modèle de fluide à puits carré et modèle de fluide de Lennard-Jones) et SAFT repose sur le modèle sphères dures (*hard-sphere*) qui est le modèle le plus simple.

Ce modèle caractérise les interactions répulsives en expliquant que les nuages électroniques périphériques des différents atomes empêcheraient les atomes de s'approcher. Ce modèle de perturbation est représenté par la Figure 2. 2 :

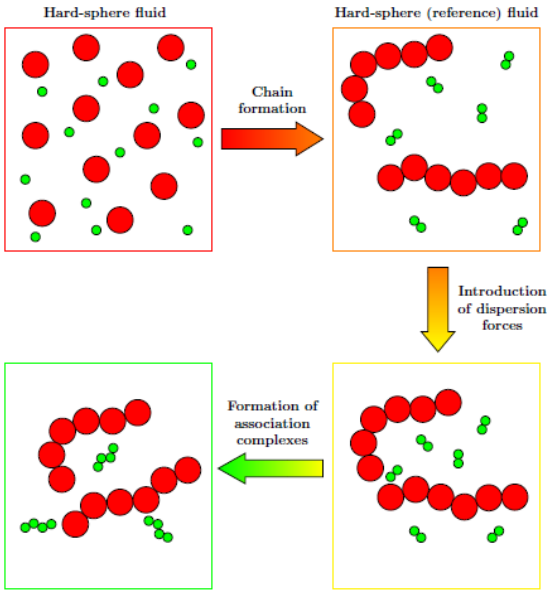


Figure 2. 2. Illustration schématique du principe physique du modèle PC-SAFT, issue du livre [146] et adaptée par Amra Tihic [147]

La théorie de Wertheim repose sur l'hypothèse qu'une seule liaison est autorisée pour chaque site associatif (Figure 2. 3). Par conséquent, deux sites ne peuvent pas s'associer sur un troisième site (a), un site d'une molécule ne peut pas s'associer simultanément sur deux sites d'une molécule (b) et la double association n'est pas permise (c).

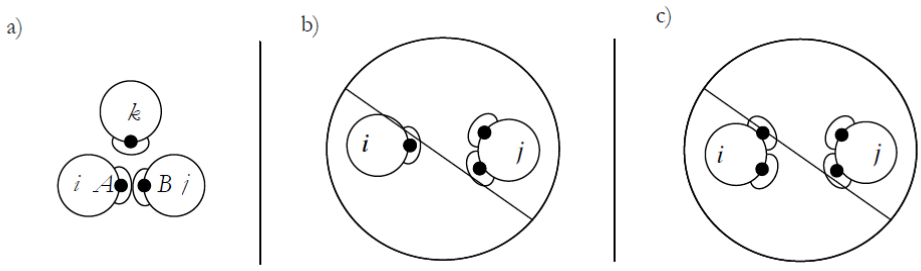


Figure 2. 3. Hypothèses de la théorie de Wertheim [143], [145]

Le modèle GC-PPC-SAFT (Group Contribution - Polar Perturbed Chain - Statistical Associating Fluid Theory) est basé sur la version PC-SAFT proposée par Gross et Sadowsky [148] avec une extension pour les molécules polaires proposée par Nguyen-Huynh *et al*. [149]. Le terme GC repose sur le fait que, si les paramètres de corps purs ne sont pas renseignés par

l'utilisateur sur *Simulis Thermodynamics*, alors les différents paramètres seront calculés par la méthode de contribution de groupes.

L'expression générale de l'équation SAFT (équation 2.20) décrit l'énergie résiduelle molaire d'Helmholtz comme une somme des contributions dues aux interactions entre segments « A^{seg} », la formation de chaines entre les segments identiques « A^{chaine} », et la formation des forces d'association entre deux segments ou deux chaines « A^{assoc} ».

$$A^{res} = A^{hc} + A^{disp} + A^{chain} + A^{assoc} + A^{multi-polar} \qquad 2.20$$

A^{hc} représente le terme de référence de chaine dure qui fait intervenir comme propriétés de corps pur, le diamètre du segment (σ) et le nombre de segments sphériques formant la molécule chaîne (m). A^{disp} décrit la contribution dispersive liée aux interactions de type London entre les segments. Elle intègre donc une propriété d'énergie dispersive (ε/k). A^{chain} décrit la formation des chaînes. A^{assoc} prend en compte les interactions associatives et fait intervenir deux nouveaux paramètres pour chaque association. Dépendamment du nombre de sites associatifs (n) et du type de sites, on aura une énergie (ε_{ij}^{AB}/k) et un volume (K_{ij}^{AB}) d'association. $A^{multi\text{-}polar}$ est un paramètre additionnel pour chaque segment polaire en plus du moment polaire lui-même. Les paramètres utilisés sont donc le moment dipolaire (μ) ou le moment quadrupolaire (Q) et, pour chaque moment, la fraction dipolaire ou quadrupolaire ($x^{pm\mu}$ ou x^{pmQ}).

Ces interactions sont représentées dans la Figure 2. 4.

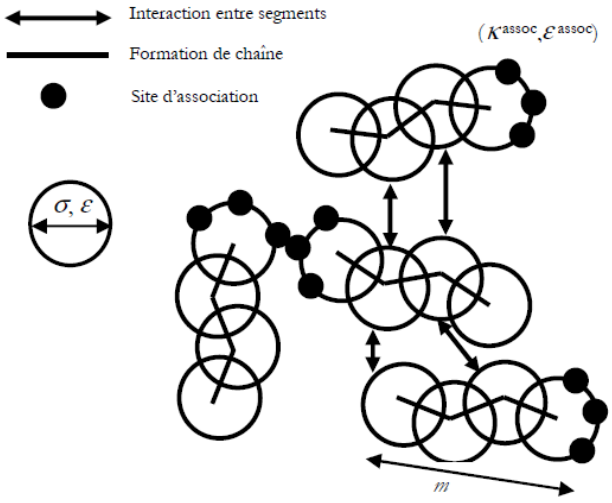


Figure 2. 4. Modélisation des interactions par le modèle SAFT [145]

Concernant les types de sites associatifs, chaque constituant a ses propres sites associatifs et ils sont différenciés par des lettres de A à D. Cette classification a été présentée pour la première fois par Huang et Radosz [150] pour quelques groupes de molécules.

Le type A signifie que tous les sites de la molécule ont une charge nulle, le B signifie que le premier site de la molécule a une charge positive et que tous les autres sites ont une charge négative, le C que les deux premiers sites ont une charge positive et les autres sites une charge négative, le D que les trois premiers sites ont une charge positive et les autres sites une charge négative. Il y a un autre type, qui est le type NAA qui signifie Non Auto-Associatif c'est-à-dire que tous les sites de la molécule sont non auto-associatifs (ce qui est le cas du CO_2).

Concernant les règles de mélange et les paramètres d'interaction binaire, ce modèle comprend 3 coefficients d'interaction binaire, K_{ij}, U_{ij} et W_{ij} qui sont respectivement paramètre d'interaction binaire pour l'énergie dispersive, paramètre d'interaction binaire pour le volume d'association croisée et paramètre d'interaction binaire pour l'énergie d'association croisée.

Pour l'énergie dispersive (équation 2.21) :

$$\frac{\varepsilon_{ij}}{k} = \sqrt{\frac{\varepsilon_{ii}}{k} \times \frac{\varepsilon_{jj}}{k}} \times (1 - K_{ij}) \qquad 2.21$$

K_{ij} peut être déduit en utilisant le solveur d'Excel pour réduire l'écart entre les données expérimentales et les données calculées ou il peut être estimé en utilisant les pseudo énergies d'ionisation des constituants purs selon la formule suivante (équation 2.22) :

$$(1 - K_{ij}) = \frac{2\sqrt{J_i J_j}}{J_i + J_j} \qquad 2.22$$

Pour l'énergie d'association croisée (équation 2.23) :

$$\frac{\varepsilon_{ij}^{AB}}{k} = \frac{\frac{\varepsilon_{ii}^{AB}}{k} + \frac{\varepsilon_{jj}^{AB}}{k}}{2} \times (1 - W_{ij}) \qquad 2.23$$

Pour le volume d'association croisée (équation 2.24) :

$$K_{ij}^{AB} = \sqrt{K_{ii}^{AB} K_{jj}^{AB}} \times (1 - U_{ij}) \qquad 2.24$$

Les acides carboxyliques font partie des molécules pouvant avoir deux schémas d'association : le schéma 1A et le schéma 2B (Figure 2. 5). L'eau peut en avoir 4 : 2B, 3B, 3B et 4C (Figure 2. 6). Le CO_2 quant à lui, comme il a été mentionné précédemment est une molécule non auto-associative.

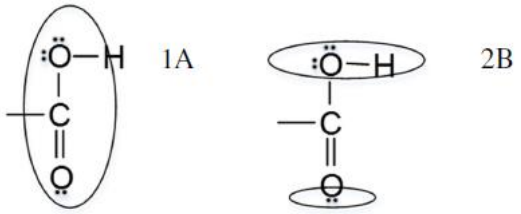


Figure 2. 5. Types de sites associatifs pour les acides carboxyliques

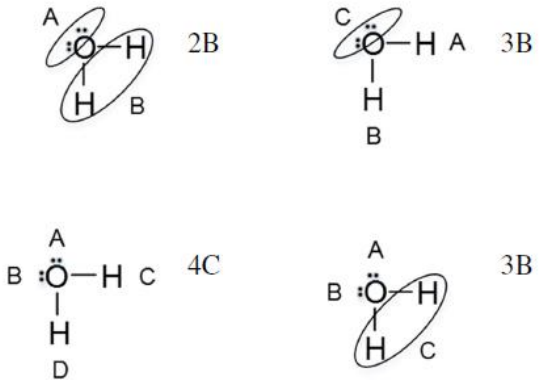


Figure 2. 6. Types de sites associatifs pour l'eau

Formellement, l'oxygène de l'eau comporte 2 sites accepteurs identiques et chaque hydrogène a un site donneur donc le schéma de l'eau devrait être 4C et c'est le schéma le plus utilisé dans la littérature ([151], [152], [153]). Cependant, le système eau + 1-pentanol a été modélisé par Gross *et al.* [148] avec l'eau en schéma 2B et son modèle était satisfaisant.

Pour les acides carboxyliques, dépendamment de la nature des acides et des propriétés à calculer, certains utilisent le schéma 1A d'autres le schéma 2B. En général, ces acides sont bien représentés par le schéma d'association 2B avec le site donneur d'électron qu'est l'oxygène et un site accepteur qu'est le groupe –OH. Mais les petits acides comme l'acide acétique présentent un comportement thermodynamique particulier dû à la formation de liaisons hydrogènes entre les groupes carboxyliques –COOH de deux molécules (Figure 2. 7) [154].

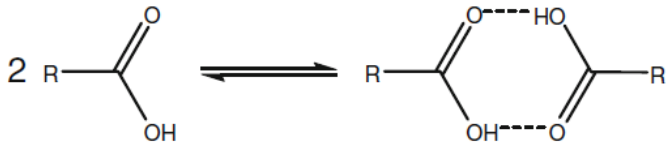


Figure 2. 7. Dimérisation d'acides carboxyliques [154]

Ces molécules sont sous la forme de dimères cycliques en phase vapeur. Ce comportement thermodynamique particulier peut être représenté dans SAFT en utilisant un schéma d'association 1A pour les petits acides carboxyliques. Ce schéma 1A n'autorise donc que la formation de dimères alors que le schéma 2B autorise à la fois la formation de dimères et la formation d'agrégats. De meilleures corrélations entre les résultats théoriques et expérimentaux sont obtenues lorsque le schéma 1A (dimérisation considérée) est utilisé [154]. La Figure 2. 8 [154] représente à deux températures (293K et 333K) les courbes d'équilibres liquide-vapeur du système CO_2-acide acétique avec le schéma 1A et 2B pour l'acide acétique avec PC-SAFT et comparent les courbes théoriques obtenues avec les points expérimentaux de Laugier *et al.* [155].

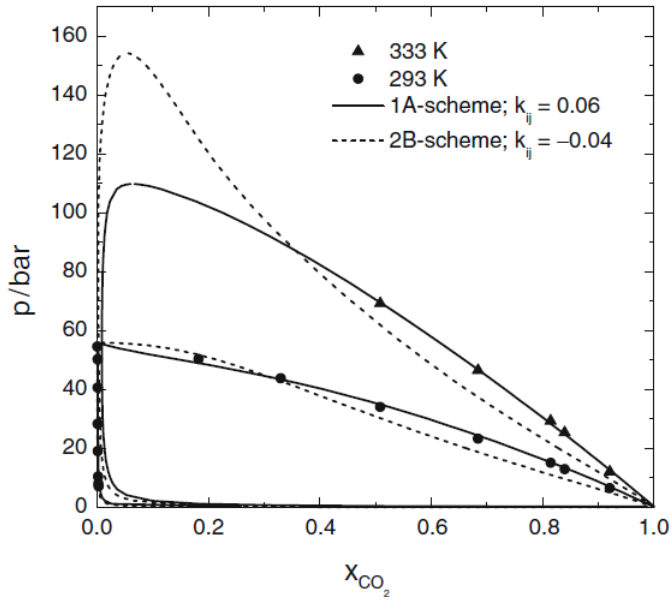


Figure 2. 8. Courbes d'équilibre liquide-vapeur pour le système CO_2-acide acétique à 293K et 333K. Points expérimentaux de Laugier [155] comparés aux points théoriques avec PC-SAFT et schéma d'association 1A pour l'acide acétique (trait plein) et 2B (trait discontinu) [154]

On constate que les points calculés avec le schéma 1A représentent significativement mieux les données expérimentales contrairement à ceux calculés avec le schéma 2B (Figure 2. 8).

Pour la suite de notre étude, nous avons donc choisi le schéma d'association 1A pour l'acide acétique au vu des éléments trouvés dans la littérature.

Pour chaque schéma, les paramètres de corps purs nécessaires à l'utilisation de l'équation SAFT diffèrent selon les auteurs comme le montre le Tableau 2. 2 pour l'acide acétique.

Tableau 2. 2. Paramètres de corps purs PC-SAFT pour l'acide acétique (adapté de [156])

Schéma	*m*	*σ (Å)*	*ε/k (K)*	κ^{AB}	ε^{AB}/κ *(K)*	*Références*
1A	1,6450	3,5782	270,93	0,0084	5184,32	[157]
1A	**1,4517**	**3,7379**	**286,61**	**0,0020**	**5958,4**	[154]
1A	2,7556	2,9961	230,70	0,3663	3047,3	[158]
2B	1,3403	3,8582	211,59	0,0755	3044,4	[148]
2B	1,0487	4,1862	205,36	0,0600	3208,4	[154]
2B	2,7556	2,9777	186,30	0,4286	2336,7	[158]
2B	1,4690	3,9252	365,56	0,0200	2099,4	[159]
2B	2,4299	3,2682	289,75	0,0200	2099,4	[159]

Les paramètres de corps purs de la plupart des acides ne sont pas renseignés dans le logiciel *Simulis Thermodynamics* par conséquent nous devrons choisir les paramètres qui apporteront les meilleures prédictions par rapport aux données expérimentales. Les paramètres complémentaires décrivant la polarité des segments sont différents selon les auteurs et la valeur de la fraction dipolaire est une valeur théoriquement fixe mais certains auteurs la considèrent comme un paramètre ajustable [143], [149]. Pour le moment dipolaire μ par exemple, pour l'acide acétique, il peut être égal à 1,74 D [157], à 1,7 D [160] ou à 1,5 D selon la méthode de contribution de groupe utilisée. Après plusieurs essais, la valeur de 1,5 D a été conservée dans notre cas car elle offrait de meilleures prédictions. Après essais de chaque valeur de corps pur trouvée dans la littérature, les valeurs sélectionnées sont celles en gras dans le Tableau 2. 2. Les paramètres de corps purs de l'eau et du dioxyde de carbone sont quant à eux disponibles dans le logiciel et sont renseignés dans le Tableau 2. 3.

Tableau 2. 3. Paramètres de corps purs PPC-SAFT pour le dioxyde de carbone et l'eau

Constituant	*Schéma*	*m*	*σ (Å)*	*ε/k (K)*	κ^{AB}	ε^{AB}/κ *(K)*
CO_2	NAA	1,846464	2,983881	139,9969	0,09469	449,71
H_2O	4C	0,809629	3,384507	218,7953	0,03561	1813

Le dioxyde de carbone possède un moment quadrupolaire (4,3 Buckingham) avec une fraction quadrupolaire de 0,5267. L'eau possède un moment dipolaire de 1,85 D avec une fraction dipolaire de 0,295.

2.3. Présentation de Simulis Thermodynamics

Pour représenter le comportement thermodynamique des constituants étudiés nous avons choisi de travailler avec le logiciel commercial *Simulis Thermodynamics*. Simulis Thermodynamics est un serveur de calculs de propriétés physico-chimiques et d'équilibres entre phases qui se présente sous forme d'un complément pouvant être inséré et utilisé dans Excel ou dans MATLAB sous forme de *toolbox*. Ce logiciel a été développé par la société ProSim SA (France).

Sont disponibles dans ce serveur différents modèles thermodynamiques dont ceux évoqués précédemment. Ainsi, il permet de calculer des propriétés physico-chimiques (masse volumique, viscosité, etc..) d'un corps pur ou d'un mélange, des propriétés thermodynamiques (enthalpie, entropie, propriété d'écart à l'idéalité, etc..), ou de réaliser des calculs d'équilibres entre phases (équilibre liquide-vapeur, liquide-liquide, etc..).

La société ProSim est un des rares distributeurs de la base de données DIPPR® de l'AICHE (American Insitute of Chemical Engineers), base de données renseignant les propriétés physico-chimiques de corps purs avec plus de 2200 composants disponibles [161]. A noter qu'une version de taille réduite publique est disponible sur le site officiel de l'AICHE.

Nous avons donc utilisé *Simulis Thermodynamics* sous forme d'un complément sous Excel pour étudier le comportement thermodynamique d'équilibre de notre système, étudier les trois sous-binaires ainsi que le système ternaire complet, déterminer les coefficients d'interaction binaire grâce à la fonction Solveur d'Excel. C'est ce que nous allons montrer dans le paragraphe 2.4. Nous avons également utilisé *Simulis* à travers une *toolbox* dans MATLAB pour déterminer les compositions à l'équilibre à l'interface fluide-liquide afin de modéliser la colonne de fractionnement supercritique à partir d'un modèle de transfert, comme nous le verrons dans le chapitre 3.

Les coefficients d'interaction binaire (préalablement disponibles dans la base de données seulement pour le cas de certains modèles thermodynamiques et de certains mélanges très classiques) permettent de représenter au mieux aux données expérimentales. Dans le cas du modèle SRKBM-PSRK-UNIQUAC, quatre coefficients d'interaction binaire doivent être renseignés pour chaque binaire (A_{ij}^0, A_{ji}^0, A_{ij}^T, A_{ji}^T), ceux-ci dépendant linéairement de la température. La dépendance ou non à la température est prise en compte dans les coefficients A_{ij}^T et A_{ji}^T. Dans le cas du modèle GC-PPC-SAFT, 3 coefficients d'interaction binaire, K_{ij}, U_{ij} et W_{ij}, doivent être utilisés. Ces coefficients peuvent être considérés comme dépendant ou non

de la température mais en règle générale, l'utilisation de coefficients dépendant de la température entraîne de meilleurs résultats [162]. A noter que dans le calculateur créé dans *Simulis Thermodynamics*, il n'est pas possible de tenir compte de l'influence de la température sur les coefficients d'interaction binaire pour ce modèle, nous allons donc calculer les coefficients d'interaction binaire pour chaque température étudiée pour tenir compte de cette dépendance à la température. Nous les avons également étudiés comme indépendant de la température (paragraphe 0) c'est-à-dire qu'un seul jeu de coefficient est obtenu pour toutes les températures.

Dans tous les cas, ces coefficients sont régressés à partir des données expérimentales en utilisant le solveur d'Excel pour réduire l'écart entre les données expérimentales et les données selon la fonction objectif explicitée dans l'équation 2.25.

$$Fonction_{objectif} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left|\frac{x_{CO2}-x_{CO2\ calculé}}{\frac{x_{CO2}+x_{CO2\ calculé}}{2}}+\frac{x_{eau}-x_{eau\ calculé}}{\frac{x_{eau}+x_{eau\ calculé}}{2}}+\frac{x_{acide}-x_{acide\ calculé}}{\frac{x_{acide}+x_{acide\ calculé}}{2}}\right| + \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left|\frac{y_{CO2}-y_{CO2\ calculé}}{\frac{y_{CO2}+y_{CO2\ calculé}}{2}}+\frac{y_{eau}-y_{eau\ calculé}}{\frac{y_{eau}+y_{eau\ calculé}}{2}}+\frac{y_{acide}-y_{acide\ calculé}}{\frac{y_{acide}+y_{acide\ calculé}}{2}}\right| \quad 2.25$$

L'écart relatif moyen AARE (Average Absolute Relative Error) est utilisé pour quantifier l'écart relatif moyen entre les fractions de chaque composé (eau, dioxyde de carbone et acide acétique) dans chaque phase (liquide et vapeur) entre les points expérimentaux et les points calculés et ainsi conclure sur la validité du modèle thermodynamique choisi (équation 2.26).

$$AARE_{zi} = \frac{100}{Np}\sum_{i=1}^{Np}\left|\frac{z_i^{exp}-z_i^{calc}}{z_i^{exp}}\right| \quad 2.26$$

A noter que dans le cas du modèle SAFT, les temps de calculs sont plus longs qu'avec SRK et l'utilisation du solveur d'Excel est plus compliquée et la convergence plus difficile à atteindre.

2.4. Détermination des coefficients d'interaction binaire

La première étape de ces travaux de thèse a consisté à étudier le système CO_2-eau-acide acétique d'un point de vue des équilibres thermodynamiques, en comparant les deux modèles décrits précédemment : un modèle combiné équation d'état avec règles de mélanges complexes (avec SRKBM comme équation d'état cubique, UNIQUAC comme modèle de coefficient d'activité et PSRK comme règle de mélange complexe) et un modèle pour les fluides associatifs (GC-PPC-SAFT). Régresser les douze coefficients d'interaction binaire pour SRK et les neuf coefficients pour le modèle GC-PPC-SAFT en étudiant directement le système ternaire s'étant avéré complexe, nous avons dans un premier temps étudié les sous-systèmes binaires (c'est-à-dire le système CO_2-eau, CO_2-acide acétique et eau-acide acétique) de manière à déterminer un jeu de paramètre pouvant être utilisés comme valeurs dans le cas du système ternaire.

Les coefficients d'interaction binaire sont dépendants de la température pour SRK et peuvent être dépendants ou non de la température pour SAFT. L'étude avec les coefficients dépendants de la température pour les deux modèles est présentée ci-dessous car les meilleures prédictions du comportement thermodynamique ont été obtenues dans ces conditions. L'étude avec les coefficients indépendants de la température pour le modèle SAFT a été faite et est présentée en Annexe I.

Les données expérimentales utilisées pour représenter les équilibres thermodynamiques du ternaire étudié sont résumées dans le Tableau 2. 4.

A noter que toutes ces données expérimentales sont exprimées en fraction molaire dans le liquide (x) et dans la phase vapeur (y).

Tableau 2. 4. Données expérimentales utilisées pour la modélisation dans Simulis Thermodynamics

Systèmes	*Nombre de points*	*Gamme de pression*	*Gamme de température*	*Références*
CO_2-eau	9	6,8-17,7 MPa	323,15 K	[163]
CO_2-eau	47	0,4-8,0 MPa	278,22-318,23 K	[164]
CO_2-eau	29	4,0-14,0 MPa	323,2-353,1 K	[165]
CO_2-acide acétique	7	5,6-8,4 MPa	323,15 K	[163]
CO_2-acide acétique	20	1,1-11,1 MPa	313,2-353,2 K	[165]
Eau-acide acétique	90	0,00013-3,5 MPa	303,15-520 K	[166]
Eau-acide acétique	47	0,19-2,0 MPa	412,6-483,2 K	[156]
CO_2-eau-acide acétique	14	7,3-10,4 MPa	313,15 & 323,15 K	[163]
CO_2-eau-acide acétique	>100	2,0-20,0 MPa	313 & 333 K	[167]
CO_2-eau-acide acétique	56	3,0-7,5 MPa	293,2-313,2 K	[155]
CO_2-eau-acide acétique	66	5,1-16,1 MPa	313,3-353,2 K	[168]

2.4.1. Binaire CO_2-eau

Le binaire CO_2-eau a été étudié à partir des données expérimentales de Bamberger *et al.* [165] seulement compte tenu de la gamme de conditions opératoires et du grand nombre de points disponibles. Les coefficients régressés pour les deux modèles avec ces données expérimentales sont résumés dans le Tableau 2. 5 et l'AARE correspondante est indiquée dans le Tableau 2. 6.

Tableau 2. 5. Coefficients d'interaction binaire déduits de l'étude du binaire CO_2-eau

	GC-PPC-SAFT			*SRKBM-PSRK-UNIQUAC*			
Température	K_{ij}	U_{ij}	W_{ij}	A_{ij}^0	A_{ji}^0	A_{ij}^T	A_{ji}^T
323,2K	-0,0089	0,1202	0,0180				
333,2K	0,0075	0,1145	-0,0252	20,0966	-137,8626	5,0712	2,6802
353,1K	0,0294	0,0358	-0,0601				

Tableau 2. 6. AARE (%) pour le binaire CO_2-eau, pour GC-PPC-SAFT et SRK-PSRK-UNIQUAC

Modèle	*AAREx_{CO2} (%)*	*AAREx_{H2O} (%)*	*AAREy_{CO2} (%)*	*AAREy_{H2O} (%)*
GC-PPC-SAFT	2,07	0,03	0,04	8,05
SRK-PSRK-UNIQUAC	1,99	0,03	0,02	3,53

Si on trace les coefficients d'interaction binaire pour le modèle GC-PPC-SAFT en fonction de la température (Figure 2. 9), on observe qu'ils sont linéairement dépendants de la température.

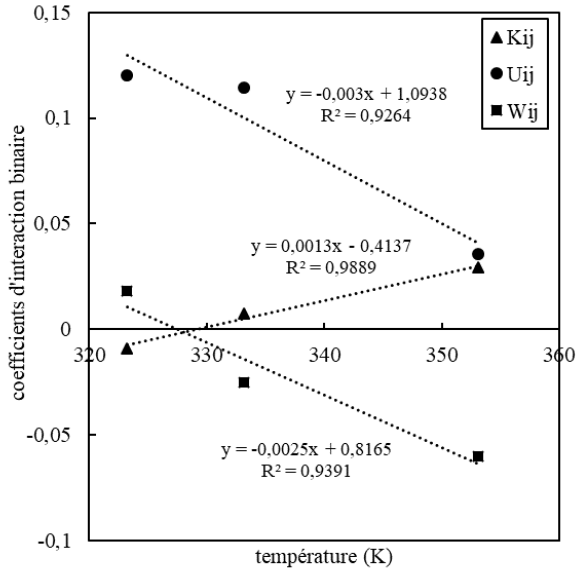


Figure 2. 9. Coefficients Kij, Uij et Wij en fonction de la température pour le binaire CO_2-eau

Par conséquent, pour K_{ij}, U_{ij} et W_{ij} on peut, sur la gamme de température utilisée ici, déterminer l'expression de chaque coefficient en fonction de la température à partir des relations linéaires suivantes (équations 2.27 à 2.29):

$$K_{ij} = 0{,}0013T - 0{,}4137 \qquad 2.\ 27$$

$$U_{ij} = -0{,}003T + 1{,}0938 \qquad 2.\ 28$$

$$W_{ij} = -0{,}0025T + 0{,}8165 \qquad 2.\ 29$$

Dans ces équations, la température est exprimée en K.

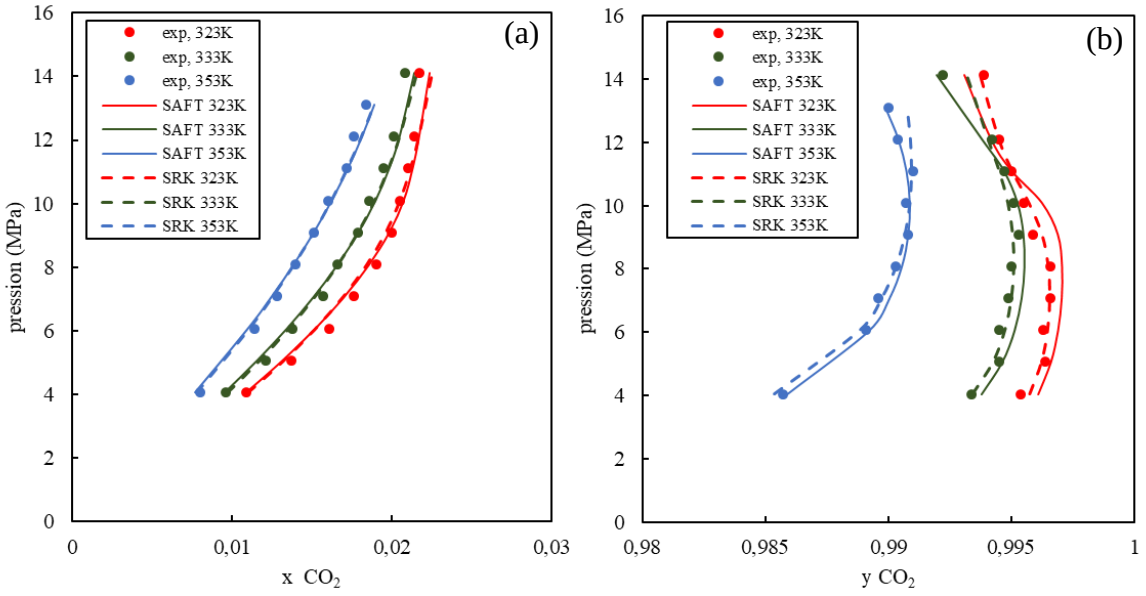


Figure 2. 10. (a) Courbes de bulle expérimentales et calculées pour le système CO_2-H_2O et (b) Courbes de rosée expérimentales et calculées pour le système CO_2-H_2O

Les courbes représentées sur la Figure 2. 10 sont les courbes de bulle (a) et de rosée (b) expérimentales comparées à celles obtenues avec les coefficients d'interaction cités dans le Tableau 2. 5.

On remarque que la fraction molaire en CO_2 dans la phase liquide (Figure 2. 10a) et dans la phase vapeur (Figure 2. 10b) est globalement bien représentée par les deux modèles thermodynamiques sur la gamme de températures et pressions considérée, les prédictions étant très légèrement meilleures avec l'équation d'état SRKBM.

2.4.2. Binaire CO_2-acide acétique

Ce mélange binaire a été étudié avec des données expérimentales issues de la même publication que pour le binaire CO_2-H_2O [165] ainsi qu'avec les données expérimentales à 323,15K fournies par Briones *et al.* [163] et les coefficients d'interaction binaire pour ce binaire sont présentés dans le Tableau 2. 7. Pour rappel, l'acide acétique dans le modèle GC-PPC-SAFT a été représenté par un schéma 1A.

Tableau 2. 7. Coefficients d'interaction binaire déduit de l'étude du binaire CO_2-acide acétique

	GC-PPC-SAFT			*SRKBM-PSRK-UNIQUAC*			
Température	K_{ij}	U_{ij}	W_{ij}	A_{ij}^0	A_{ji}^0	A_{ij}^T	A_{ji}^T
313,2K	-0,0016	0,4869	0,0824				
323,15K	-0,0085	0,4554	0,0998	-50,5959	-18,3955	-1,3270	2,3000
333,2K	0,0083	0,3486	0,0899				
353,2K	0,0229	0,1509	0,0858				

Tableau 2. 8. AARE (%) pour le binaire CO_2-acide acétique, pour GC-PPC-SAFT et SRKBM-PSRK-UNIQUAC

Modèle	*AAREx_{CO2} (%)*	*AAREx_{AA} (%)*	*AAREy_{CO2} (%)*	*AAREy_{AA} (%)*
GC-PPC-SAFT	0,72	0,63	0,77	45,01
SRK-PSRK-UNIQUAC	7,09	4,11	1,20	63,82

On constate que les valeurs des AARE (Tableau 2. 8) sont élevées concernant la fraction molaire en acide acétique dans la phase vapeur, cependant, comme ces fractions sont très faibles, l'écart relatif obtenu a une valeur très élevée. Lors de l'étude du ternaire, nous aurons la possibilité de diminuer cet écart entre valeur expérimentale et théorique.

Les coefficients d'interaction binaire pour le modèle GC-PPC-SAFT en fonction de la température sont représentés sur la Figure 2. 11 et on peut conclure ici encore qu'ils dépendent linéairement de la température.

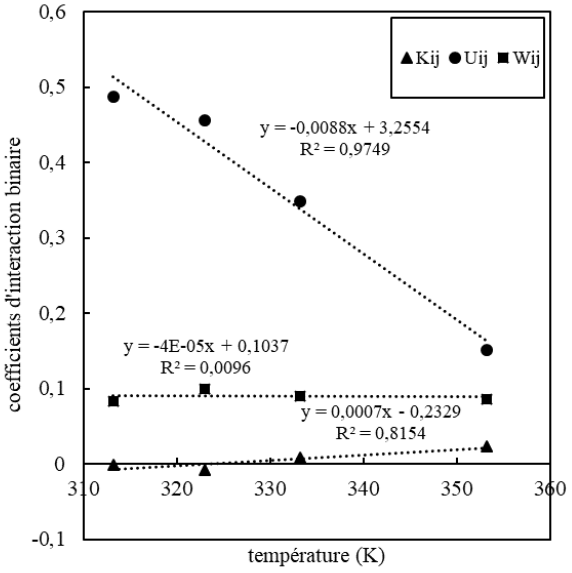


Figure 2. 11. Coefficients K_{ij}, U_{ij} et W_{ij} en fonction de la température pour le binaire CO_2-acide acétique

On obtient donc 3 équations pour le binaire dioxyde de carbone-acide acétique (équations 2.30 à 2.32).

$$K_{ij} = 0{,}0007T - 0{,}2329 \qquad 2.\ 30$$

$$U_{ij} = -0{,}0088T + 3{,}2554 \qquad 2.\ 31$$

$$W_{ij} = -4 \times 10^{-5}T + 0{,}1037 \qquad 2.\ 32$$

Dans ces équations, la température est exprimée en K.

On constate sur la Figure 2. 12 que, comme on pouvait l'observer sur les valeurs des déviations présentées dans le Tableau 2. 8, l'équilibre thermodynamique du système CO_2-acide acétique est mieux représenté par le modèle thermodynamique GC-PPC-SAFT, notamment en ce qui concerne la composition de la phase liquide. En effet, en phase vapeur, l'acide acétique forme des dimères comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe 2.2.2 et ce comportement particulier est pris en compte dans le schéma d'association 1A choisi pour représenter cet acide avec le modèle GC-PPC-SAFT. Cependant, on constate tout de même que ce modèle thermodynamique n'est pas parfait car les fractions molaires expérimentales d'acide acétique en phase vapeur sont très faibles et par conséquent plus difficiles à représenter avec le modèle. On constate aussi que la température a peu d'influence sur le coefficient W_{ij} ($-4.10^{-5}T$) (équation 2.30).

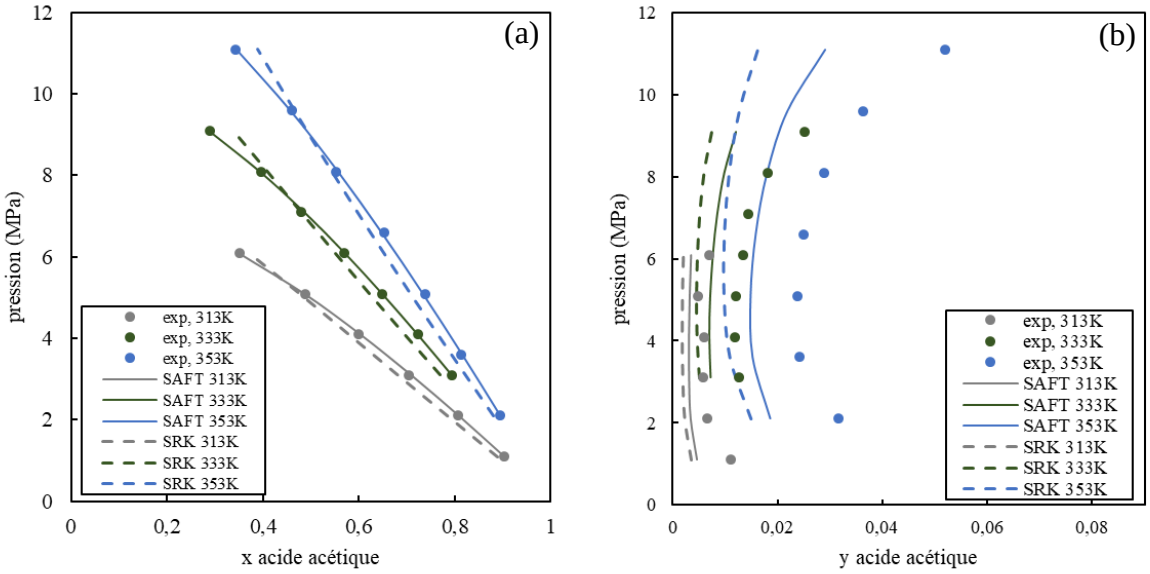


Figure 2. 12. (a) Courbes de bulle expérimentales [165] et calculées pour le binaire CO_2-acide acétique et (b) Courbes de rosée expérimentales [165] et calculées pour le binaire CO_2-acide acétique

A partir de ces courbes (Figure 2. 12) on peut obtenir le diagramme de phase complet pour le binaire CO_2-acide acétique à différentes températures (Figure 2. 13). On constate qu'à partir d'une certaine pression, nous sommes en présence d'une seule phase, à partir de 8 MPa approximativement à 313,2K, de 10 MPa à 333,2K et de 13 MPa à 353,2K.

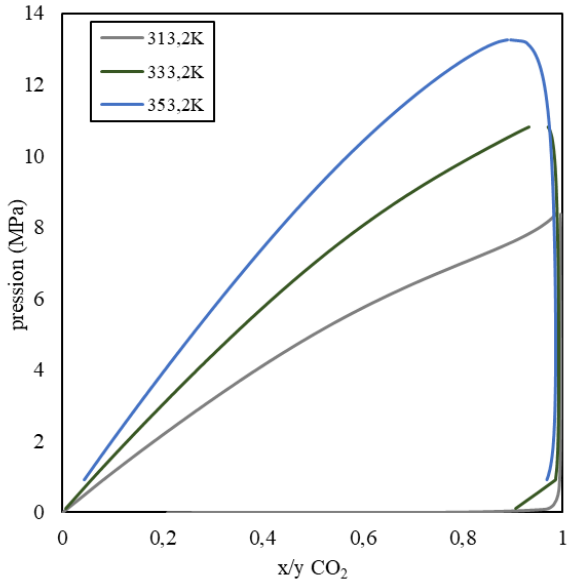


Figure 2. 13. Diagramme de phases pour le binaire CO_2-acide acétique à 313,2K (courbe grise), 333,2K (courbe verte) et 353,2K (courbe bleue)

2.4.3. Binaire eau-acide acétique

Ce dernier mélange binaire a été le plus difficile à étudier. Nous nous sommes basés sur deux jeux de données expérimentales issues des publications [156] et [166]. Dans un premier temps, nous avons travaillé à partir des données de Othmer *et al.* [166] et il n'en est pas ressorti de linéarité entre les coefficients pour le modèle GC-PPC-SAFT. Les coefficients d'interaction binaire et AARE sont présentés respectivement dans les Tableau 2. 9 et Tableau 2. 10.

Dans de nombreux cas, les modèles convergent vers une solution monophasique alors que les données expérimentales montrent la présence de deux phases. Comme on peut le voir sur la Figure 2. 14a, à une pression donnée de 0,79 MPa par exemple, les modèles ne décrivent pas avec une précision satisfaisante le comportement thermodynamique du système. Au niveau du modèle GC-PPC-SAFT on remarque que de nombreux points expérimentaux ne peuvent pas être représentés contrairement au modèle SRK-PSRK-UNIQUAC. Dans les deux cas, pour de faibles fractions molaires en acide, il y a un pincement qu'aucun des deux modèles n'arrive à représenter avec fidélité.

Tableau 2. 9. Coefficients d'interaction binaire pour le binaire eau-acide acétique déduit de l'étude des données expérimentales de Othmer et al. [166]

	GC-PPC-SAFT			*SRKBM-PSRK-UNIQUAC*			
Température	K_{ij}	U_{ij}	W_{ij}	A_{ij}^0	A_{ji}^0	A_{ij}^T	A_{ji}^T
296K	-0,0591	-0,0090	-0,0240				
320K	-0,0151	-0,0031	-0,0319				
341K	-0,0153	-0,0017	-0,0189				
375K	-0,0497	0,0446	-0,0673	0,7368	0,7560	-0,3427	0,2989
380K	-0,1710	0,1508	0,0413				
405K	-0,0685	-0,0224	-0,0246				
445K	-0,0704	0,0089	-0,0344				

Tableau 2. 10. AARE (%) pour le binaire eau-acide acétique, pour GC-PPC-SAFT et SRK-PSRK-UNIQUAC

Modèle	*AAREx_{eau} (%)*	*AAREx_{AA} (%)*	*AAREy_{eau} (%)*	*AAREy_{AA} (%)*
GC-PPC-SAFT	8,27	18,41	13,17	20,56
SRK-PSRK-UNIQUAC	6,10	9,26	6,08	12,41

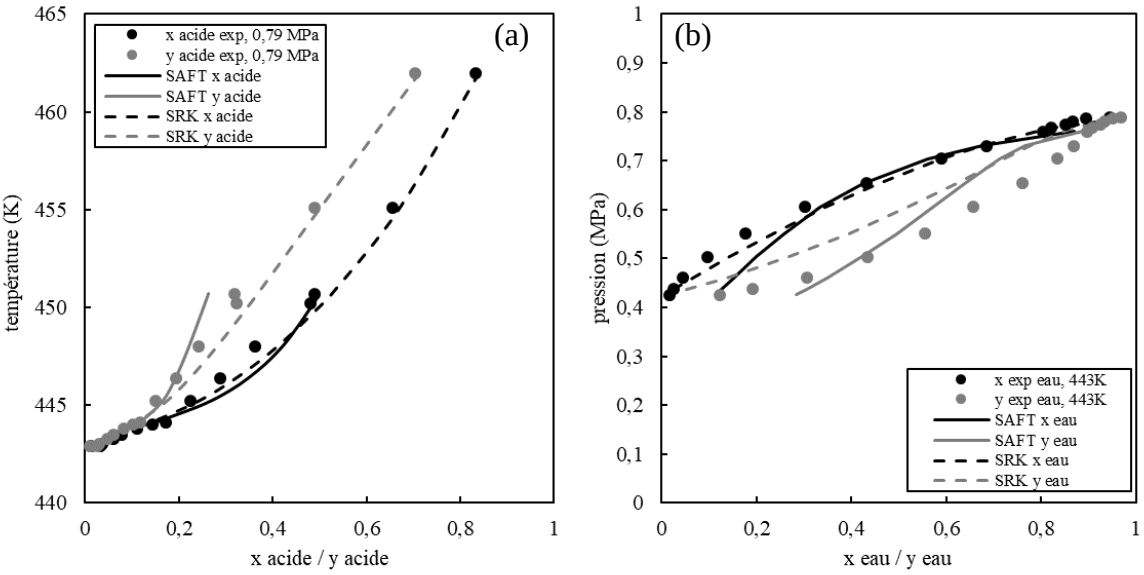


Figure 2. 14. (a) Diagramme d'équilibres de phases à P=0,79 MPa, estimé par les deux modèles étudiées, Points expérimentaux [166] et (b) Diagramme d'équilibres de phase à 443K en fonction de la température estimé par les deux modèles étudiés, points expérimentaux [156]

Nous avons donc aussi travaillé sur d'autres données expérimentales du système eau-acide acétique, celles de R. Ramirez [156] (même gamme de température et de pression). Nous ne présenterons pas ici les résultats trouvés en termes de coefficient d'interaction binaire mais seulement le diagramme de phase (Figure 2. 14b).

On constate que les points expérimentaux de Ramirez, comme les points expérimentaux de Othmer *et al.*, ne sont pas correctement représentés par les modèles (même si le modèle SRK semble apporter une meilleure prédiction).

Pour conclure sur l'analyse du binaire eau-acide acétique, avec les deux modèles utilisés, les valeurs calculées sont relativement éloignées des valeurs expérimentales. Les coefficients d'interaction binaire trouvés n'ont donc pas été utilisés pour modéliser le ternaire mais en tant que valeurs d'initialisation seulement, permettant d'optimiser les valeurs des coefficients à partir cette fois de données expérimentales du ternaire CO_2-eau-acide acétique. Pour les deux modèles, nous avons utilisé les coefficients déduits des données expérimentales d'Othmer *et al.* [166] (AARE moins élevée).

2.4.4. Ternaire CO_2-eau-acide acétique

Pour étudier le ternaire, nous nous sommes appuyés sur les données expérimentales de Bamberger *et al.* [168]. Ces données expérimentales sont données pour des températures allant de 313,3K à 353,2K. Nous avons utilisé les données expérimentales de Briones *et al.* [163] pour le système à une température de 323,15K ainsi que les données expérimentales de Panagiotopoulos *et al.* pour différentes températures [167]. Pour les trois sous-systèmes binaires nous avons utilisé les équations (pour trouver les coefficients d'interaction binaire) déduites de l'étude des binaires pour calculer K_{ij}, U_{ij} et W_{ij} pour initialiser le solveur (dans le cas du modèle thermodynamique GC-PPC-SAFT). Les coefficients d'interaction binaire pour le modèle GC-PPC-SAFT pour chaque binaire trouvés lors de l'étude du ternaire en fonction de la température sont résumés dans l'Annexe I.

Pour le modèle SRK, la dépendance à la température est comprise dans les coefficients d'interaction binaire. Les coefficients ont aussi été régressés sur les mêmes données expérimentales d'équilibre du ternaire [168]. Ces coefficients sont aussi présentés en Annexe I.

Les coefficients pour les binaires CO_2-eau et CO_2-acide avec SAFT ont légèrement changé après l'action du solveur mais les équations représentant les coefficients en fonction de la température restent quasiment identiques. Quant au binaire eau-acide, les coefficients qui ont été déduits par l'étude du ternaire présentent bien une relation linéaire en fonction de la température et les équations sont très éloignées des équations déduites de l'étude du binaire.

Si on compare la déviation moyenne entre les points expérimentaux et théoriques pour le ternaire, on constate que GC-PPC-SAFT (Tableau 2. 12) offre des prédictions comparables à

SRK-PSRK-UNIQUAC (Tableau 2. 11). En effet, les AARE obtenues pour l'acide (x_{AA} et y_{AA}), ceux calculés via le modèle GC-PPC-SAFT sont toujours inférieurs aux AARE calculés pour le modèle SRK-PSRK-UNIQUAC (pour y_{AA} par exemple, $AARE_{GC\text{-}PPC\text{-}SAFT}$=32,91% contre $AARE_{SRK\text{-}PSRK\text{-}UNIQUAC}$=39,74%). La composition de la phase liquide quant à elle (x_{CO2}, x_{H2O}) semble mieux représentée par le modèle SRK-PSRK-UNIQUAC avec des AARE inférieurs à ceux calculés avec le modèle GC-PPC-SAFT.

Tableau 2. 11. AARE (%) pour le système ternaire pour le modèle SRK-PSRK-UNIQUAC

i	*j*	A_{ij}	A_{ji}	*AARE* x_{CO2} *(%)*	*AARE* x_{H2O} *(%)*	*AARE* x_{AA} *(%)*	*AARE* y_{CO2} *(%)*	*AARE* y_{H2O} *(%)*	*AARE* y_{AA} *(%)*
CO_2	AA	$-50{,}60 - 1{,}33T$	$-18{,}40 + 2{,}30T$	7,65	1,94	2,77	1,03	14,56	39,74
CO_2	H_2O	$20{,}10 + 5{,}07T$	$-137{,}86 + 2{,}68T$						
AA	H_2O	$0{,}76 + 0{,}30T$	$0{,}74 - 0{,}34T$						

Tableau 2. 12. AARE (%) pour le système ternaire pour le modèle GC-PPC-SAFT

i	*j*	K_{ij}	U_{ij}	W_{ij}	*AARE* x_{CO2} *(%)*	*AARE* x_{H2O} *(%)*	*AARE* x_{AA} *(%)*	*AARE* y_{CO2} *(%)*	*AARE* y_{H2O} *(%)*	*AARE* y_{AA} *(%)*
CO_2	AA	$-0{,}25 + 8{,}0.10^{-4}T$	$3{,}15 - 8{,}4.10^{-3}T$	$-0{,}11 + 6{,}0.10^{-4}T$	12,87	3,31	2,64	1,14	19,70	32,91
CO_2	H_2O	$-0{,}51 + 1{,}6.10^{-3}T$	$1{,}36 - 3{,}8.10^{-3}T$	$0{,}80 - 2{,}4.10^{-3}T$						
AA	H_2O	$-0{,}57 + 1{,}2.10^{-3}T$	$-0{,}02 - 5{,}0.10^{-5}T$	$0{,}13 - 3{,}0.10^{-4}T$						

Comme on peut le constater sur les diagrammes de parité ci-dessous (Figure 2. 15), les deux modèles représentent de façon très satisfaisante la composition de l'acide acétique dans la phase liquide mais avec moins de précision en ce qui concerne la phase vapeur. Cela peut s'expliquer par la fraction molaire très faible en acide acétique dans la phase CO_2 liée à un coefficient de partage très faible (aux alentours de 0,05). A noter que les fractions molaires en acide acétique dans la phase vapeur inférieures à 0,05 sont bien représentées par les deux modèles thermodynamiques et nous verrons lors des simulations que tout au long de la colonne de fractionnement ainsi qu'en sortie de colonne, la fraction molaire en acide acétique dans la phase vapeur est rarement supérieure à cette valeur (plus de 99% de CO_2).

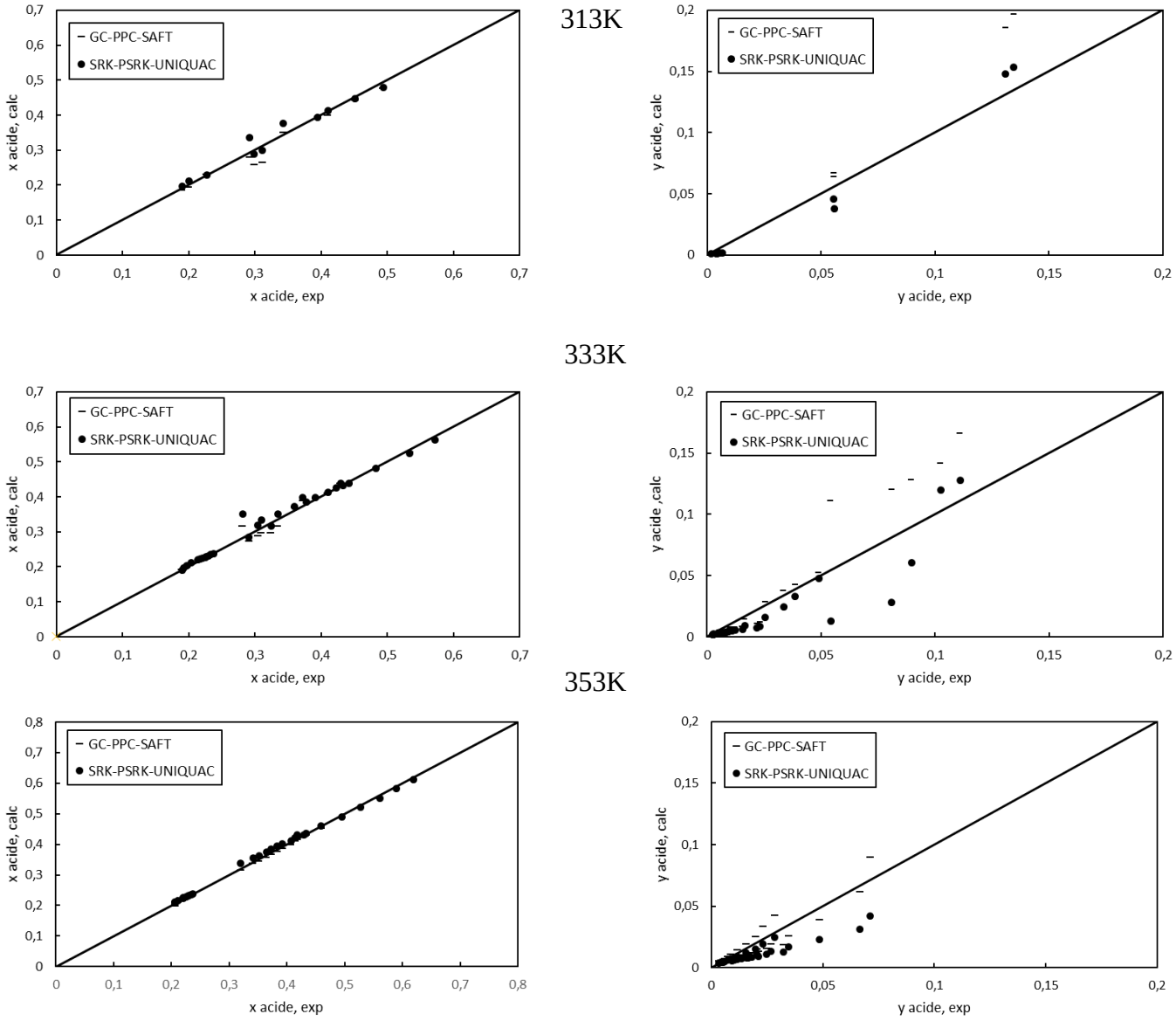


Figure 2. 15. Diagrammes de parités pour $y_{acide\ acétique}$ à différentes températures (313K, 333K, 353K) pour des pressions comprises entre 5 et 16 MPa, comparaison de la fraction molaire en acide acétique dans la phase vapeur expérimentale [168] en fonction de la fraction molaire en acide acétique dans la phase vapeur calculée par les deux modèles étudiés

2.5. Analyse du comportement du ternaire CO_2-eau-acide acétique

2.5.1. Diagrammes ternaires

Les diagrammes ternaires sont utiles pour représenter l'équilibre liquide-vapeur ou liquide-liquide d'un système ternaire à une température et une pression données. Généralement, le soluté est positionné au sommet du triangle alors que le solvant est situé à droite et le diluant à gauche. Chaque constituant considéré comme pur occupe ainsi un sommet du triangle et chaque côté du triangle représente un mélange binaire. Lorsqu'un mélange est représenté par un point situé sous la courbe de miscibilité ou binodale deux phases sont présentes (on parle de démixtion dans le cas d'un équilibre liquide-liquide) alors qu'en dehors de cette courbe une

seule phase est présente (zone monophasique). Les conodales relient les points représentatifs des phases à l'équilibre. Si l'on souhaite réaliser une séparation par extraction liquide-liquide ou fractionnement supercritique, le mélange global (solution à fractionner + solvant) doit donc être représenté par un point situé à l'intérieur de la zone d'immiscibilité de sorte à ce que deux phases soient présentes, *i.e.*, une phase liquide et une phase fluide.

Les deux types de diagrammes ternaires les plus rencontrés parmi beaucoup d'autres types sont les diagrammes dits de Type I et de Type II. Dans le cas du diagramme de Type I, le soluté et le solvant sont miscibles en toutes proportions alors que dans le cas d'un diagramme de Type II, une zone d'immiscibilité apparaît entre le soluté et le solvant. Les diagrammes que l'on rencontre habituellement sont schématisés sur la Figure 2. 16, avec l'exemple du système CO_2-éthanol-eau [7] dont le comportement peut être de Type I ou de Type II suivant les conditions de pression et température considérées. Les conditions de Type II permettent théoriquement d'atteindre des puretés en soluté dans l'extrait égales à 1 dans le cas de la mise en place d'un reflux comme nous en rediscuterons par la suite (chapitre 4) et sont donc souvent recherchées en extraction liquide-liquide. En configuration simple (*i.e* sans reflux d'extrait), le comportement de Type II (coefficient de partage du soluté toujours inférieur à 1) entraîne une concentration du soluté faible. Pour les comportements de Type I, les conodales peuvent être dans le sens favorable à l'extraction, dans ce cas, le coefficient de partage du soluté est supérieur à 1 et des extraits concentrés en soluté peuvent être obtenus en configuration simple en fonction de l'angle d'inclinaison des conodales. Dans le cas de coefficients de partage du soluté inférieurs à 1, une pré-concentration ou une concentration du soluté dans l'extrait pourra être obtenue en fonction de l'équilibre thermodynamique.

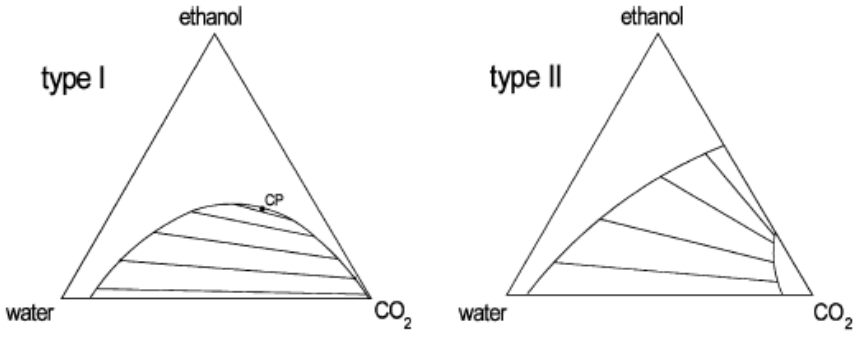


Figure 2. 16. Diagrammes ternaires de Type I (à gauche) et de Type II (à droite) pour le système ternaire CO_2-éthanol-eau par Budich & Brunner [7]

A partir de cette représentation, on peut déduire plusieurs types d'informations grâce à différentes constructions telles que le nombre d'étages théoriques pour atteindre une

spécification quant à la fraction massique/molaire à l'extrait et au raffinat, les compositions des extraits et des raffinats au niveau de chaque étage théorique ou encore les débits minimum et maximum de solvant. Lors de la mise en place d'un reflux d'extrait, on peut également déduire graphiquement le taux de reflux minimum à utiliser pour atteindre un objectif de séparation donné.

La Figure 2. 17 compare, pour le mélange CO_2-eau-acide acétique, les données d'équilibre, en fractions massiques, expérimentales et prédites avec les deux modèles décrits plus haut, utilisant les paramètres d'interaction binaires des Tableau 2. 11 et Tableau 2. 12, à 10,1 MPa et à deux températures, 313 et 353 K. De manière analogue à ce qui est représenté plus haut pour le cas du système CO_2-eau-éthanol, selon les conditions opératoires, on peut se trouver en présence d'un diagramme de Type I ou de Type II. A 313K, 10,1 MPa (Figure 2. 17a) le comportement est de Type I, car à cette température, l'acide acétique et le CO_2 sont miscibles en toutes proportions. A 353K et 10,1 MPa (Figure 2. 17c) le comportement est de Type II, car à cette température, une zone d'immiscibilité existe entre ces deux constituants. Cependant, cette zone s'étend ici sur une gamme de composition très étroite mais pourrait être étendue en augmentant la température. En conséquence, dans la gamme de pression et de température considérée ici, les Type I et II sont vraiment proches l'un de l'autre particulièrement au vu de l'existence de cette très étroite zone d'immiscibilité dans le cas du Type II, ainsi qu'à cause de l'orientation des conodales dans le cas du Type I.

Si l'on compare les deux modèles thermodynamiques étudiés on remarque que les courbes d'équilibres sont proches et représentent bien l'équilibre thermodynamique du ternaire CO_2-eau-acide acétique. On constate aussi une légère tendance du modèle GC-PPC-SAFT à sous-estimer les points expérimentaux en phase liquide et notamment la fraction massique de CO_2. Les courbes d'équilibres déterminées par les deux modèles sont quasiment confondues au niveau de la phase liquide (branche gauche de la courbe binodale) mais on constate une meilleure représentation des compositions de la phase vapeur (riche en CO_2) par GC-PPC-SAFT (courbe grise).

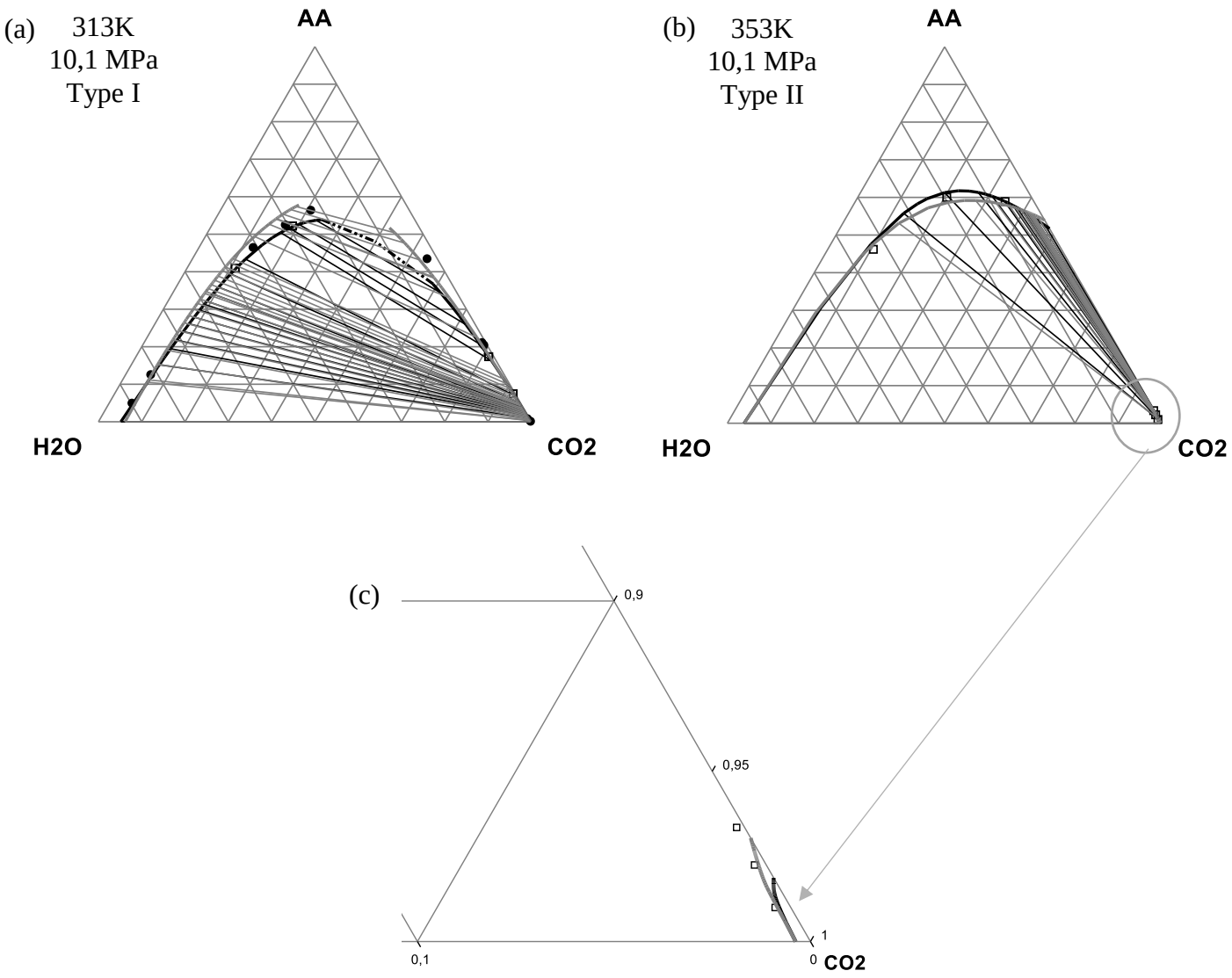


Figure 2. 17. Comparaison entre les modèles GC-PPC-SAFT et SRK-PSRK-UNIQUAC pour deux conditions, courbe grise GC-PPC-SAFT et courbe noire SRK-PSRK-UNIQUAC, point expérimentaux de Panagiotopoulos et al, ● [167], points expérimentaux de Bamberger et al, □ [168] Courbes et points en fraction massique

Grâce à la Figure 2. 18 on peut déduire, en fonction de la température et de la pression, pour le système CO_2-eau-acide acétique, si on est en présence d'un diagramme de Type I ou de Type II. Ce type d'information peut être très intéressant dans différents cas, par exemple, (i) lors de l'étude de la mise en place d'un reflux externe d'extrait, théoriquement, un extrait pur en soluté peut être obtenu en configuration de Type II ; grâce à la Figure 2. 18, des conditions opératoires peuvent être choisies pour obtenir une configuration de Type II (ii) lors de la mise en place d'un reflux interne d'extrait, à une pression fixée, un Type I est souhaité dans la partie d'appauvrissement, *i.e.*, en-dessous de l'alimentation et un type II dans la partie enrichissement *i.e* au-dessus de l'alimentation. Nous approfondirons ces notions dans le chapitre 4.

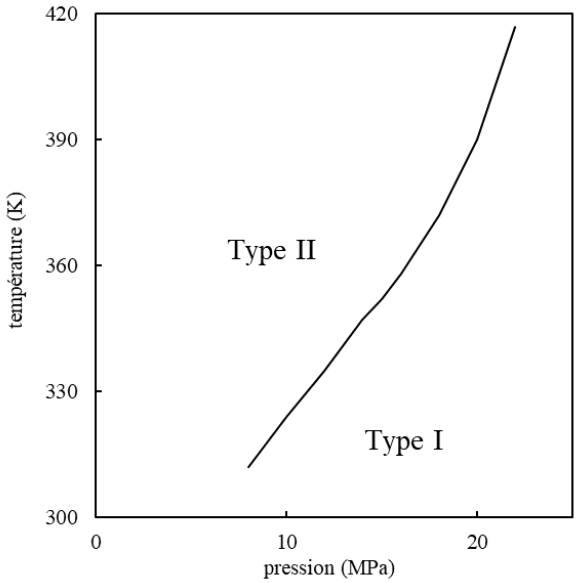


Figure 2. 18. Cartographie des diagrammes de Type I/Type II pour le système CO_2-eau-acide acétique

2.5.2. Diagrammes de Janecke

Un second type de diagramme très utilisé en extraction liquide-liquide est le diagramme de Janecke. Ce type de représentation peut être comparé au diagramme de Ponchon-Savarit utilisé en distillation. Ce diagramme consiste à tracer la fraction en solvant divisée par la somme de la fraction en soluté et en diluant ((S/A+B)), en fonction de la fraction en soluté divisée par la somme de la fraction en soluté et de la fraction en diluant (B/(A+B)). Dans ce cas, on se ramène donc à des compositions faisant abstraction de la présence de solvant. Le comportement du mélange ternaire CO_2-eau-acide acétique a été représenté sur un tel diagramme à T=313K et P=10 MPa sur la Figure 2. 19.

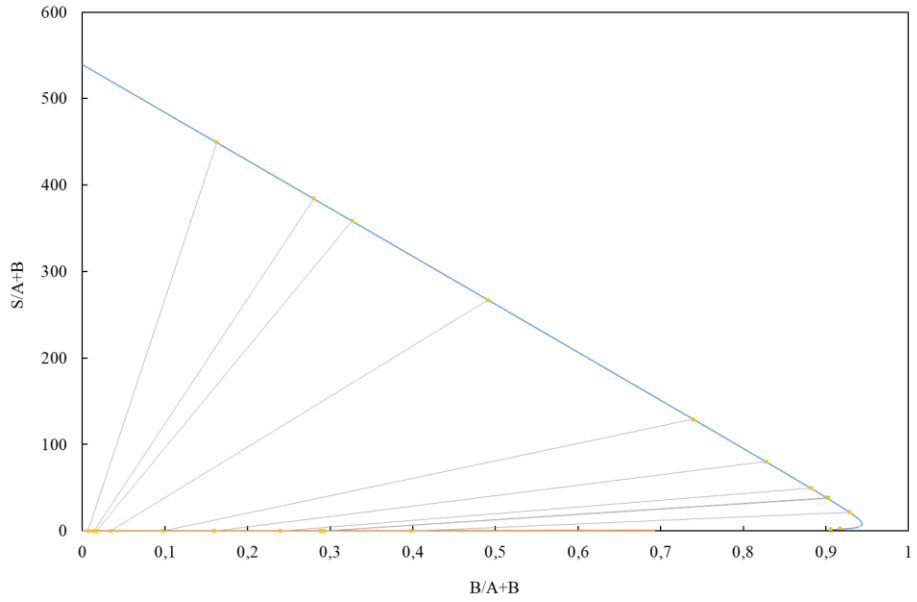


Figure 2. 19. Diagramme de Janecke à T=313K et P=10 MPa, phase extrait en orange et phase raffinat en bleu, conodales en gris (système de Type I). Courbes en fraction massique

Le diagramme de Janecke peut aussi bien être appliqué aux système de Type I qu'aux systèmes de Type II mais est plus difficilement réalisable pour les systèmes de Type I lorsque le diluant et le solvant sont extrêmement miscibles parce que les valeurs de l'axe des ordonnées peuvent être très élevées [132]. L'utilisation du diagramme de Janecke pour la mise en place d'un reflux d'extrait a été étudiée en détails par Maloney *et al.* [169]. L'avantage de cette représentation par rapport aux diagrammes triangulaires est la possibilité de pouvoir étendre l'échelle de l'axe des ordonnées en fonction des besoins. De plus, le fait d'utiliser des compositions dépourvues de solvant entraîne une meilleure visualisation des étages d'équilibre.

2.6. Courbes de distribution et de sélectivité

Les courbes de distribution et de sélectivité ont été réalisées avec les deux modèles thermodynamiques étudiés et les tendances obtenues sont identiques. Ainsi, pour des raisons de clarté, nous présenterons seulement les courbes obtenues avec le modèle thermodynamique GC-PPC-SAFT. Ces courbes offrent, entre autres, une appréciation de la sélectivité du solvant (CO_2 dans notre cas) envers le soluté, en fonction de la température et de la pression.

2.6.1. Analyse des binaires

Une première analyse des systèmes binaires permet de déduire des informations quant au choix des conditions opératoires les plus favorables pour une séparation donnée, notamment celles qui vont favoriser l'extraction d'un composé par rapport à l'autre. Ici, on cherchera les conditions permettant de maximiser la solubilité de l'acétique acétique dans le CO_2 sans

favoriser celle de l'eau dans le CO_2, c'est-à-dire que l'on va rechercher les conditions offrant la sélectivité du CO_2 la plus forte.

Nous avons ici tracé l'évolution en fonction de la pression et pour différentes températures, du coefficient de partage (molaire), ou constante d'équilibre, du composé solubilisé dans le CO_2. Dans le cas de l'acide acétique par exemple, ce coefficient de partage est défini par l'équation 2.33.

$$K_{acide} = \frac{y_{acide}}{x_{acide}} \qquad 2.33$$

Dans le cas d'abord du binaire CO_2/acide acétique (Figure 2. 20), on constate que pour une température constante, plus on augmente la pression de travail plus le coefficient de partage de l'acide acétique augmente, ce qui traduit la forte influence de la pression sur la solubilité de l'acide dans le CO_2. On observe que dans la zone de température et composition considérée ici le coefficient de partage de l'acide est compris entre 5.10^{-3} et 9.10^{-2}, ce qui est plutôt faible.

Lorsque la pression est basse (P < 6 MPa), le coefficient de partage K_{acide} est favorisé par la température mais à partir d'une certaine pression (aux alentours de 7 MPa), cette tendance s'inverse et le coefficient de partage de l'acide est défavorisé par la température.

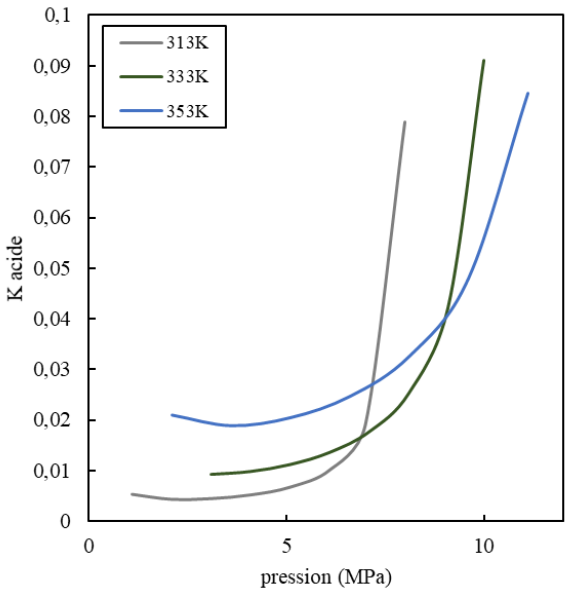


Figure 2. 20. Coefficient de partage molaire de l'acide en fonction de la pression à température constante (courbe bleue : 353,2K, courbe verte 333,2K et courbe grise 313,2K)

Si maintenant on observe le système CO_2-eau sur la même gamme de température et pression que la précédente, on peut constater sur la Figure 2. 21 que la valeur du coefficient de partage de l'eau croît lorsque la température croît à pression fixée, ce qui traduit le fait que la solubilité

de l'eau dans le CO_2 est favorisée par la température. Les isothermes ont une allure particulière, elles diminuent pour des pressions inférieures à 10 MPa et augmentent par la suite, résultat à la fois de l'influence de la pression sur la solubilité du CO_2 dans l'eau et de celle de l'eau dans le CO_2. Dans la gamme de pression et température considérée, la valeur du coefficient de partage de l'eau est proche de celle de l'acide acétique mais globalement plus faible et varie entre 3.10^{-3} et 2.10^{-2}.

Par conséquent, on privilégiera des pressions dans une gamme moyenne pour éviter la trop grande co-extraction d'eau (ce qui engendrerait une diminution de la sélectivité du CO_2).

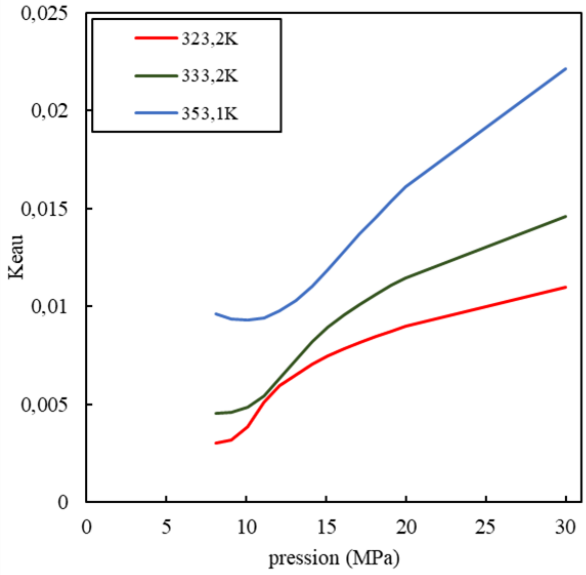


Figure 2. 21. Coefficient de partage molaire de l'eau en fonction de la pression à température constante. A 323,2K (courbe rouge), à 333.2K (courbe verte) et à 353.1K (courbe bleue)

D'après l'étude des sous-systèmes binaires CO_2/acide acétique et CO_2/eau, on privilégiera des conditions de température basses (aux alentours de 313K) et des pressions moyennes à élevées, de sorte à favoriser l'extraction de l'acide en limitant la co-extraction de l'eau.

2.6.2. Courbes de distribution

Une courbe de distribution est obtenue en traçant la fraction vapeur ($y_{soluté}$) en fonction de la fraction liquide ($x_{soluté}$) du soluté dans les phases à l'équilibre en considérant cette fois le système ternaire, qui prend donc en compte les interactions entre l'eau et l'acide acétique, contrairement à l'analyse précédemment réalisée sur les systèmes binaires. Il faut souligner que dans ce cas, les compositions y et x évoluent en fonction de la composition initiale du mélange, ce qui conduit à obtenir une courbe complète par couple pression/température.

Si on observe les courbes de distribution de l'acide acétique (fraction molaire) en fonction de la pression à différentes températures (Figure 2. 22), on constate que le coefficient de partage de l'AA augmente lorsque la température diminue et lorsque la pression augmente, ce qui est en cohérence avec l'analyse précédente.

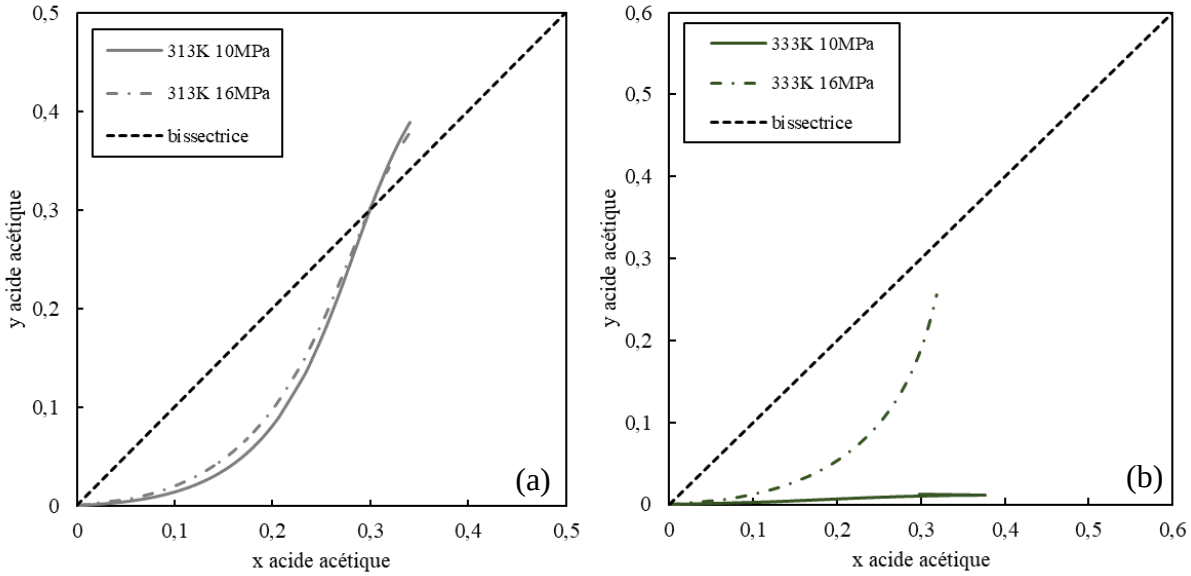


Figure 2. 22. (a) Courbe de distribution en fraction molaire à 313K et à P=10,1 MPa (trait continu gris) et 16,0 MPa (tiret-cadratin gris), bissectrice représentée en pointillé noir et (b) Courbe de distribution en fraction molaire à 333K à P=10,1 MPa (trait continu vert) et 16,0 MPa (tiret-cadratin vert), bissectrice représentée en pointillé noir

On peut voir qu'à 313K (Figure 2. 22a), pour les deux pressions étudiées, il y a solutropie c'est-à-dire intersection avec la bissectrice. Le terme solutropie signifie qu'il y a une inversion de la pente des conodales. Effectivement si on observe le diagramme ternaire (en fraction molaire) du système étudié à 313K, 10,1 MPa par exemple (Figure 2. 23) on peut voir assez nettement ce changement de pente des conodales, à partir d'un mélange de composition 30% molaire en acide approximativement (Figure 2. 23). Cette valeur de 30% coïncide avec l'intersection de la bissectrice sur la Figure 2. 22a. Pour des compositions supérieures à 30% molaire en acide, l'extraction par le CO_2 sera favorisée au vu de l'orientation des conodales.

En comparant les résultats obtenus à 313 et 333 K, on constate que dans tous les cas le coefficient de partage augmente lorsque la pression augmente, mais une augmentation importante de la pression (de 10,1 MPa à 16 MPa) n'entraîne qu'une très légère augmentation de ce coefficient de partage à 313K (Figure 2. 22a), contrairement à ce qui peut être observé à 333K (Figure 2. 22b).

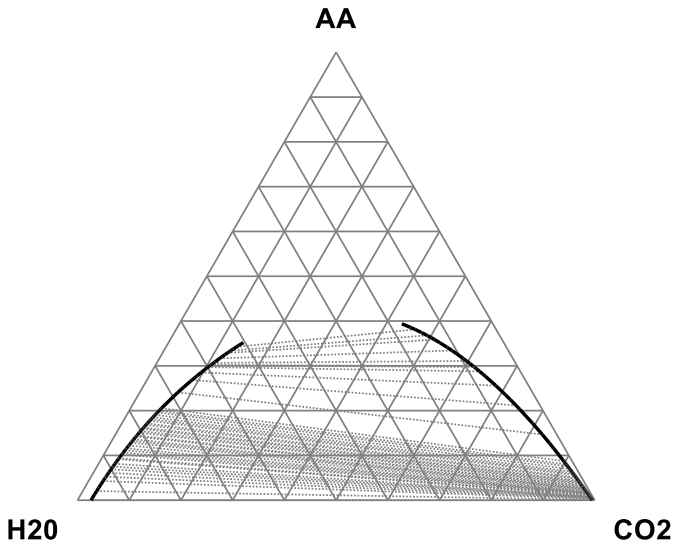


Figure 2. 23. Diagramme ternaire du système CO_2-acide acétique-eau à 313K, 10,1 MPa (molaire)

A noter que le tracé de ces courbes de distribution en fraction massique entraîne les mêmes conclusions sur la relation à la température et la pression des coefficients de partage, et la solutropie est observée, comme nous pouvons le voir sur la Figure 2. 25, vers une composition de l'ordre de 60% massique en acide acétique (soit les 30% molaire observés précédemment, Figure 2. 22).

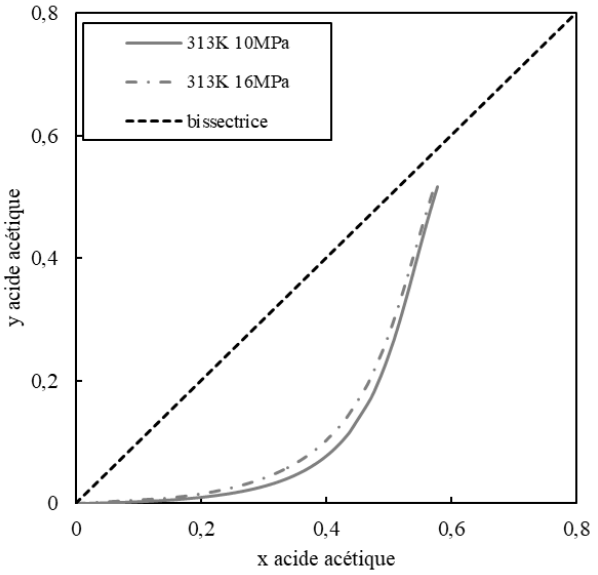


Figure 2. 24. Courbe de distribution en fraction massique à 313K et à P=10,1 MPa (trait continu gris) et 16,0 MPa (tiret-cadratin gris), bissectrice représentée en pointillé noir

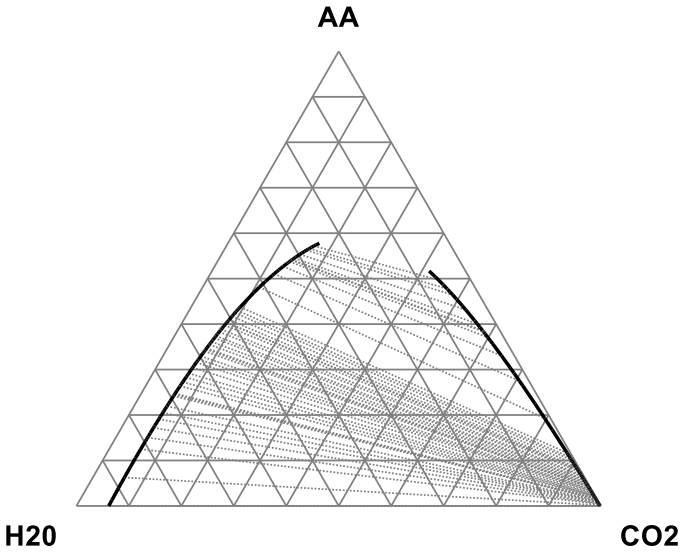


Figure 2. 25. Diagramme ternaire du système CO_2-acide acétique-eau à 313K, 10,1 MPa (massique)

Il est important de remarquer que dans le domaine des solutions diluées (partie inférieure du diagramme ternaire), le coefficient de partage est quasi-constant et donc que la courbe de distribution peut être assimilée dans cette zone à une droite dont la pente K_{acide} ($y_A = K_{acide} * x_A$) serait le coefficient de partage. Effectivement, si on regarde de plus près les zones de faibles fractions molaires en AA, on remarque que nous sommes bien en présence de courbes quasi-linéaires (Figure 2. 26), par conséquent on peut approximer un coefficient de partage molaire constant dans ces zones-là (x acide<0,05) et égal à environ 0,06 à 313K, 10,1 MPa.

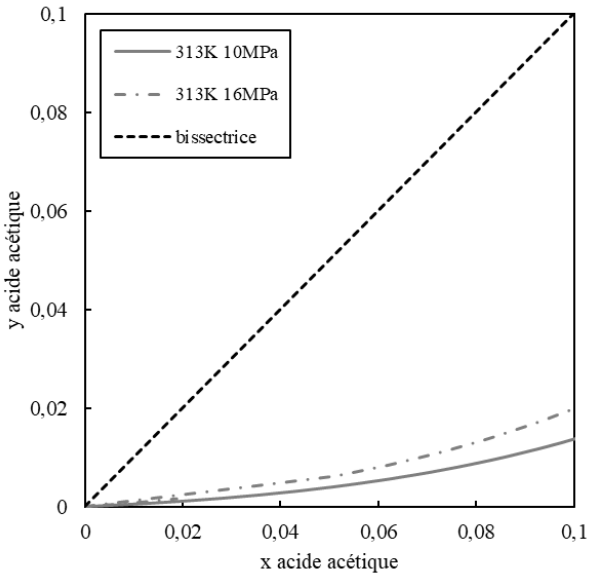


Figure 2. 26. Courbe de distribution (molaire) à 313K à P=10,1 MPa (rait continu) et 16,0 MPa (tiret cadratin-point), bissectrice représentée en pointillé noir

2.6.3. Courbes de sélectivité

La courbe de sélectivité est semblable à la courbe de distribution à l'exception qu'on ne considère plus les fractions d'un composé dans chaque phase, mais les fractions des phases sans solvant selon les équations 2.34 et 2.35. La courbe de sélectivité rend compte de la sélectivité du solvant c'est-à-dire de son aptitude à capter le soluté désiré vis-à-vis des autres espèces en présence.

$$x'_{acide} = \frac{x_{acide}}{x_{acide} + x_{eau}} \qquad 2.34$$

$$y'_{acide} = \frac{y_{acide}}{y_{acide} + y_{eau}} \qquad 2.35$$

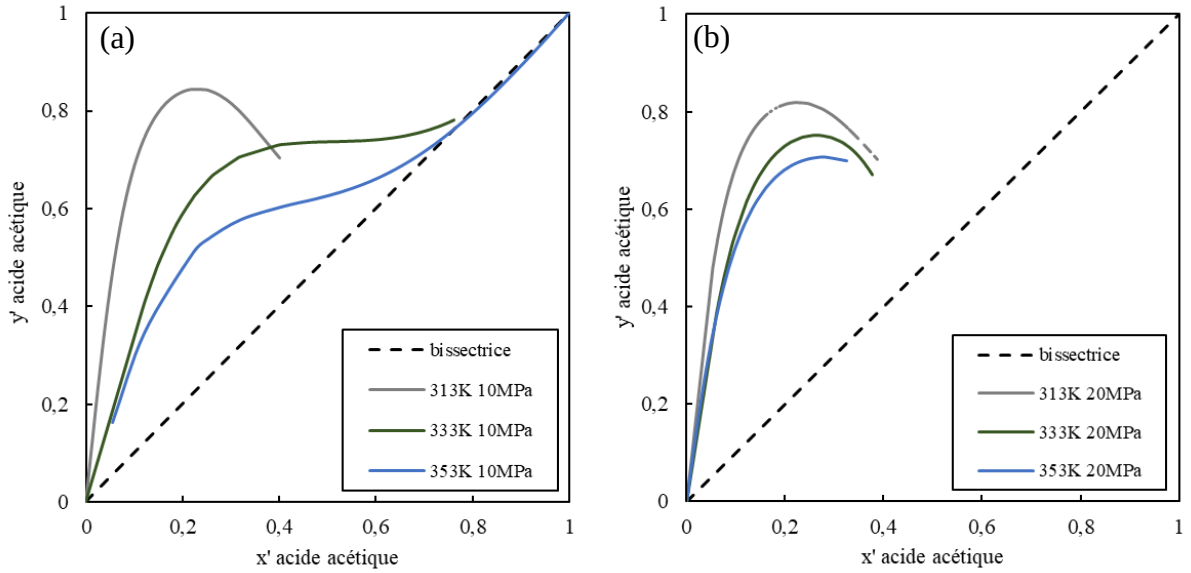


Figure 2. 27. (a) Courbes de sélectivité (molaire) à 10,1 MPa et 313K (gris), 333K (vert) et 353K (bleu) et (b) Courbe de sélectivité (molaire) à 20 MPa, 313K (gris), 333K (vert) et 353K (bleu)

Ici encore, on constate qu'à 10,1 MPa (Figure 2. 27a) comme à 20 MPa (Figure 2. 27b), plus on augmente la température plus la sélectivité du solvant pour l'acide acétique diminue. A 313K (courbe grise sur les deux figures), la sélectivité semble inchangée voire légèrement diminuée à 20 MPa, alors qu'à 353K (courbe bleue sur les deux figures), on a une nette augmentation de la sélectivité à 20 MPa. Cette observation confirme que pour améliorer la sélectivité du CO_2 vis-à-vis de l'acide acétique on doit choisir préférentiellement une température faible et une pression élevée.

La sélectivité en elle-même (équation 2.36), c'est-à-dire le rapport des coefficients de partage de l'acide et de l'eau (équation 2.37 et 2.38), est tracée sur la Figure 2. 28 en fonction de la fraction molaire en acide acétique dans la phase CO_2.

$$\text{sélectivité} = \frac{K_{acide}}{K_{eau}} \qquad 2.\ 36$$

Avec

$$K_{acide} = \frac{y_{acide}}{x_{acide}} \qquad 2.\ 37$$

$$K_{eau} = \frac{y_{eau}}{x_{eau}} \qquad 2.\ 38$$

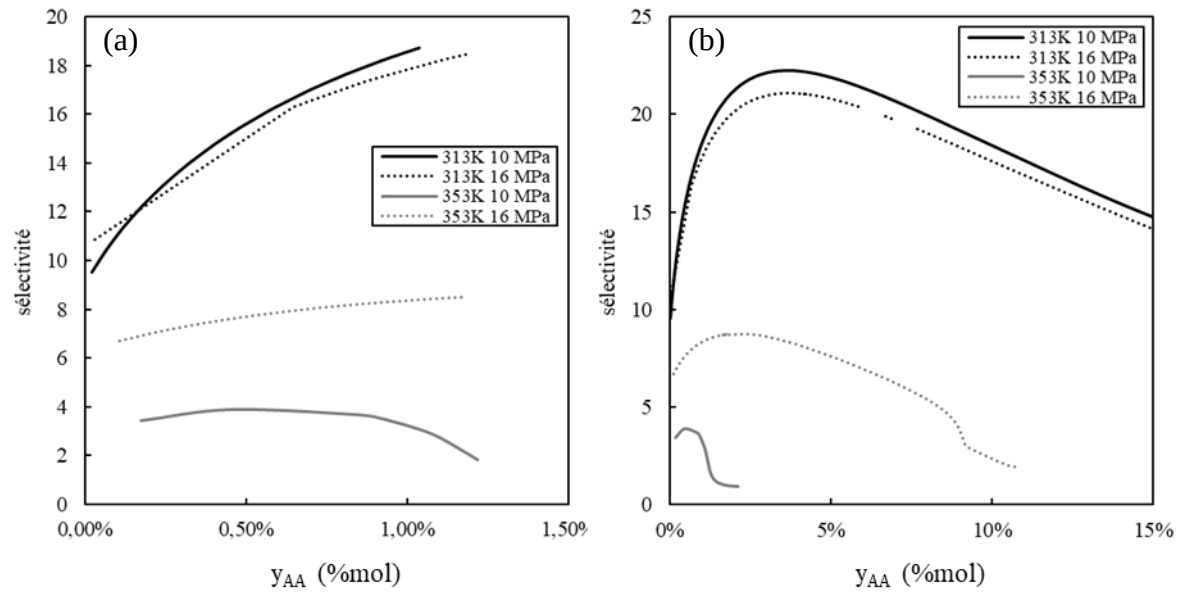


Figure 2. 28. Sélectivité molaire en fonction de la fraction molaire en acide dans la phase vapeur à plusieurs conditions de température et de pression pour des fractions molaires en acide inférieures à 2% (a) et inférieures à 15% (b)

La Figure 2. 28 considère la sélectivité molaire en fonction de la fraction molaire en acide dans la phase vapeur à différentes conditions de température et de pression. A propos de la Figure 2. 28a, à 313K, aux deux pressions étudiées, la sélectivité n'est pas constante et double pour ainsi dire (d'une sélectivité autour de 10 à une sélectivité autour de 20) lorsque la fraction en acide dans le CO_2 augmente de 0,1% à 1%. La sélectivité est généralement plus élevée à 10 MPa qu'à 16 MPa à cette température sauf aux très faibles fractions en acide dans la phase vapeur (y_{AA}<0,15%). A 353K, la sélectivité paraît un peu plus constante qu'à 313K en fonction de la fraction en acide dans le CO_2. Cependant, on observe une tendance à augmenter avec la fraction molaire en acide dans le CO_2 à 353K, 16 MPa, alors qu'on observe une diminution à 353K, 10 MPa. La sélectivité sera plus élevée à 16 MPa qu'à 10 MPa à cette température (353K) et se trouve autour de 7 à 353K, 16 MPa et autour de 4 à 353K, 10 MPa. Comme attendu, lorsque la fraction molaire en acide dans la phase vapeur augmente, à partir de 4% molaire en acide dans la phase CO_2 à 313K par exemple, on observe une diminution de la sélectivité (Figure 2. 28b).

Commentaire

Nous avons précisé en début de section que les tendances obtenues par les deux modèles au niveau des courbes tracées étaient identiques. Cependant, les valeurs de sélectivité peuvent être très différentes selon les modèles thermodynamique au vue d'une différence sur la fraction en acide et/ou en eau dans la phase vapeur (remarquée notamment sur la Figure 2. 17 à 353K, 10 MPa). Cette différence sur ces très petites fractions dans la phase vapeur peut entraîner des valeurs très différentes au niveau du calcul de sélectivité ou du coefficient de partage en fonction des modèles thermodynamiques. Nous verrons par la suite, lors de la modélisation avec un modèle de non-équilibre (chapitre 3) du procédé de fractionnement (avec l'équilibre à l'interface calculé par les deux modèles étudiés dans ce chapitre) que cette légère différence sur les fractions en acide acétique en phase vapeur à l'équilibre thermodynamique entre les deux modèles thermodynamiques entraînera des résultats assez différents quant à la fraction en acide à l'extrait notamment.

2.7. Etude du pH et de la prédominance des espèces

Enfin, la dernière partie de ce chapitre porte sur l'étude de la prédominance des espèces en fonction du pH de la solution. Nous avons vu dans le chapitre 1 que pour la récupération d'acides carboxyliques issus de bouillons fermentaires par des procédés usuels, une étape de pré-acidification pouvait être nécessaire [12] pour récupérer les acides carboxyliques présents dans l'eau sous leur forme non dissociée. Grâce à un logiciel de calcul géochimique, nous avons pu étudier la prédominance des espèces en solution aqueuse sous pression de CO_2 et tirer des premières conclusions quant à l'utilisation du fractionnement supercritique pour la récupération d'acide acétique.

Un acide faible peut être présent sous plusieurs formes dans l'eau selon l'équilibre suivant (équation 2.39) :

$$RCOOH \leftrightarrow RCOO^- + H^+ \qquad 2.39$$

On peut définir K_a la constante de dissociation de l'acide ou constante d'acidité selon la formule suivante (équation 2.40) :

$$K_a = \frac{[RCOO^-] \times [H^+]}{[RCOOH]} \qquad 2.40$$

Pour pouvoir comparer cette constante d'acidité au pH d'une solution, on utilise couramment le pK_a qui est une échelle logarithmique selon l'équation 2.41 :

$$pK_a = -log_{10}K_a \qquad 2.\,41$$

On peut tracer la zone de prédominance des espèces selon le pH (Figure 2. 29).

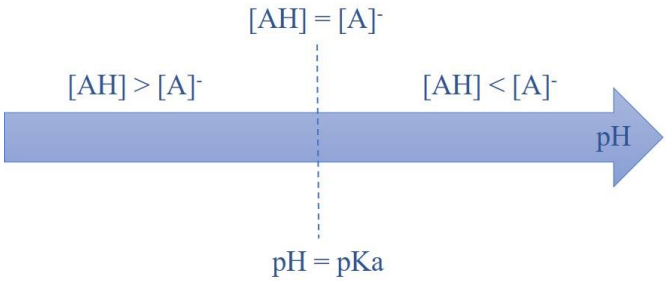


Figure 2. 29. Zone de prédominance des espèces en fonction du pH et du pKa

L'acide acétique est un acide faible, son pKa est de 4,76 à 298K. La forme ionisée de l'acide n'est pas soluble dans le CO_2 par conséquent, la forme non dissociée doit être majoritairement présente dans la solution. Il faut donc que le pH de la solution soit inférieur au pKa de l'acide. Le CO_2 se solubilise dans l'eau pour former de l'acide carbonique qui se dissocie selon les équations suivantes (2.42 à 2.44) :

$$CO_{2(aq)} + H_2O \leftrightarrow H_2CO_{3(aq)} \qquad 2.\,42$$

$$H_2CO_{3(aq)} \leftrightarrow H^+{}_{(aq)} + HCO^-_{3(aq)} \qquad 2.\,43$$

$$HCO^-_{3(aq)} \leftrightarrow H^+ + CO^{2-}_{3(aq)} \qquad 2.\,44$$

Nous avons ici cherché à prédire, selon la température et la pression de fractionnement quelle pouvait être la valeur de pH et la comparer à la valeur du pKa.

Nous avons choisi de réaliser ces calculs avec le logiciel PhreeqC qui est un logiciel de calcul géochimique pour les solutions aqueuses. Il a l'avantage d'être accessible, libre de droits, par simple téléchargement. Ce logiciel permet de prendre en compte les réactions acido-basiques, les couples redox, les réactions de complexation, les réactions de précipitation et les différents équilibres de phases. Ainsi, le système initial est défini en termes de quantités initiales d'eau, et d'acide acétique température et pression de CO_2, et les équilibres entre phases et entre espèces sont pris en compte pour prédire à l'équilibre les concentrations de toutes les espèces présentes (dissociées et non dissociées) dans chacune des phases. Les calculs avec PhreeqC ont été réalisés en collaboration avec le Dr. Laurent Cassayre, chargé de recherche CNRS au Laboratoire de Génie Chimique. Les détails de l'utilisation de ce logiciel sont présentés en Annexe II.

Le pH d'une solution aqueuse sous CO_2 supercritique à différentes températures et différentes pressions a été simulé par PhreeqC et comparé à des données trouvées dans la littérature [170]. Dans ces calculs, la phase vapeur est représentée par l'équation d'état de Peng-Robinson et les coefficients d'activités des espèces en phase aqueuse obtenus par un modèle de Debye-Hückel (*cf* Annexe II). On peut constater sur la Figure 2. 30 que les points simulés par PhreeqC coïncident de façon satisfaisante avec les points expérimentaux issus de la bibliographie.

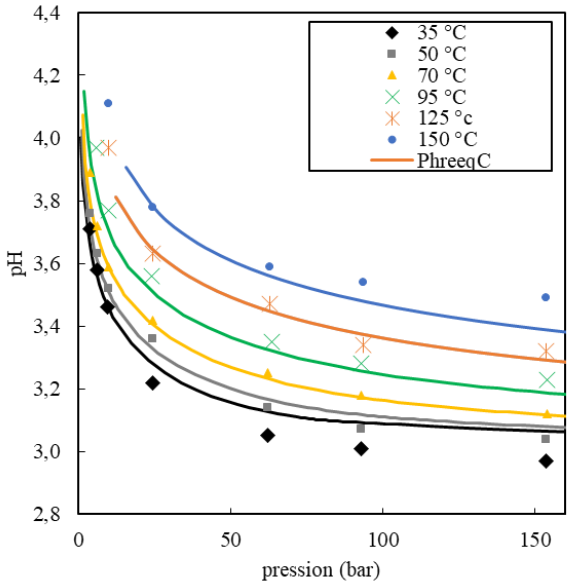


Figure 2. 30. pH de solution aqueuse en fonction de la pression de CO_2. Points expérimentaux de Peng et al. [170] Etude réalisée par Laurent Cassayre

Nous avons donc utilisé le logiciel PhreeqC (programme en Annexe II) pour calculer le pH d'une solution aqueuse contenant de l'acide acétique à 5% massique sous pression de CO_2 (large excès de CO_2) à 313K et 10 MPa, selon les conditions initiales de la simulation résumées sur la Figure 2. 31.

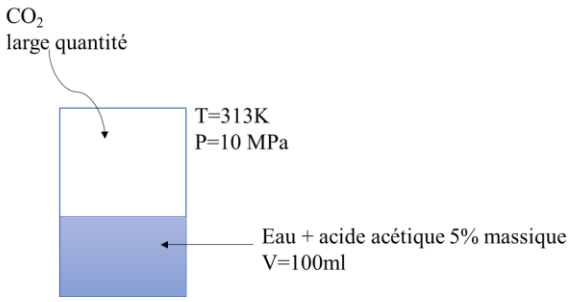


Figure 2. 31. Schéma simplifié du système calculé par le logiciel PhreeqC

Dans ces conditions, le pH de la solution donné par le logiciel PhreeqC est de 2,422 soit un pH largement inférieur au pKa de l'acide de 4,76. Le logiciel nous informe sur les espèces en

présence soit 3,86e-3 mol/L de CH_3COO^- et 8,29e-1 mol/L de CH_3COOH soit moins de 1% d'espèce ionisée. Cela signifie qu'au cours du procédé de fractionnement, l'acide acétique sera donc majoritairement présent sous forme non dissociée CH_3COOH et pourra donc être extrait par le CO_2.

Conclusion

La diminution du pH des solutions aqueuses sous pression est dépendant de la solubilité du CO_2 dans l'eau en fonction de la température et de la pression. Des études ont montré qu'à 303K, le pH de l'eau pure diminuera à une valeur autour de 4,5 si la pression est de 17,2 MPa [170]. Différentes pressions et températures devront donc être testées pour connaître la valeur du pH en présence d'acide et par conséquent la forme de prédominance de l'acide étudié (forme dissociée ou non) pour envisager le fractionnement supercritique de solutions aqueuses issues de milieux fermentaires.

2.8. Conclusion

Pour conclure ce chapitre sur l'étude du comportement thermodynamique du système CO_2-eau-acide acétique, nous avons montré que les deux modèles thermodynamiques choisis représentent correctement le comportement du système étudié. Nous avons régressé grâce aux données expérimentales issues de la littérature, des coefficients d'interaction binaire dépendant ou non de la température en fonction des cas. A noter que, pour le modèle GC-PPC-SAFT, il faudra utiliser des coefficients d'interaction binaire dépendants de la température pour avoir une meilleure représentation de la composition de la phase vapeur.

Nous avons vu grâce aux diagrammes ternaires que, selon les conditions opératoires (température et pression), le comportement thermodynamique du système peut-être de Type I ou de Type II et que ces diagrammes sont relativement semblables dans les conditions de pression et température étudiées ici à cause de l'inclinaison des conodales pour le Type I et de la très étroite zone d'immiscibilité pour le Type II. Nous verrons par la suite (chapitre 4) pour la mise en place d'un reflux externe d'extrait, quel sera le comportement le plus favorable pour un fractionnement supercritique optimal. La représentation en diagrammes de Janecke, sera utilisée au sein du chapitre 4 pour la détermination de paramètres de procédés tels que le nombre d'étages théoriques pour atteindre un objectif de séparation fixé, le taux de reflux minimum etc.

Enfin, l'analyse des courbes de distribution et de sélectivité nous a permis d'identifier les conditions opératoires à privilégier pour le fractionnement supercritique. Une température basse

sera choisie préférentiellement (aux alentours de 313K) et une pression dans une gamme moyenne (entre 10 et 15 MPa), pas trop élevée pour ne pas favoriser la co-extraction d'eau mais assez élevée pour avoir un bon coefficient de partage de l'acide acétique entre l'eau et le CO_2.

Nous avons vu grâce à une étude sur le pH avec le logiciel PhreeqC, sous quelle forme l'acide acétique sera présent dans le milieu (forme non dissociée ou forme ionisée). Pour les solutions modèles d'acide acétique, le pH est inférieur au pKa de l'acide (à 313K, 10 MPa) par conséquent la forme majoritaire est la forme non dissociée.

Le chapitre suivant va traiter de la caractérisation du dispositif expérimental et la comparaison entre les résultats expérimentaux d'extraction obtenus et les résultats obtenus par simulation en configuration simple *via* un modèle de transfert ou modèle de non-équilibre en utilisant les deux modèles thermodynamiques décrits ici pour représenter l'équilibre thermodynamique à l'interface.

Chapitre 3

Caractérisation des performances du dispositif expérimental en configuration simple

3.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons, dans un premier temps, décrire le pilote expérimental et les méthodes d'analyse avant de présenter les résultats expérimentaux obtenus. Ceux-ci seront ensuite confrontés à des résultats de simulation, pour lesquels nous avons utilisé plusieurs outils, basés sur différentes représentations du transfert de matière entre les phases dans le contacteur. Le premier outil de simulation utilisé, le logiciel *ProSim Plus*, permet une modélisation de la colonne basée sur la notion d'étages d'équilibre. Nous décrirons ensuite dans ce chapitre, un outil de simulation de la colonne de fractionnement supercritique, mettant en œuvre un modèle de non-équilibre qui décrit le transfert de matière entre les deux phases avec équilibre thermodynamique à l'interface. Cet outil a été précédemment développé au Laboratoire de Génie Chimique [90]. Lors de la mise en œuvre de cette seconde approche de simulation, l'équilibre thermodynamique à l'interface a pu être représenté par les deux modèles thermodynamiques décrits dans le chapitre 2.

3.2. Matériels et méthodes

Le dioxyde de carbone a été fourni par Air Liquide (pureté supérieure ou égale à 99,98%), l'acide acétique par Sigma Aldrich (pureté supérieure ou égale à 99,5%) et l'isopropanol (utilisé pour caractériser le garnissage, voir paragraphe 3.2.1.1) provient de Sigma Aldrich (pureté supérieure ou égale à 99,8%). De l'eau distillée a été utilisée pour préparer les solutions d'alimentation. Une fraction massique de 5% en acide acétique en solution aqueuse a été choisie pour se rapprocher des valeurs constatées dans les mouts fermentaires qui contiennent généralement 90 à 95% d'eau. Nous conserverons cette valeur de fraction massique tout au long de la campagne expérimentale.

3.2.1. Pilote de fractionnement supercritique

La campagne expérimentale a été menée sur une colonne d'extraction de 2 mètres de hauteur et 17 millimètres de diamètre interne (Separex France). Le dispositif expérimental a déjà été décrit dans la littérature pour la récupération d'isopropanol (IPA) en continu par fractionnement supercritique [171].

Ce dispositif est composé d'une colonne d'extraction, de deux séparateurs cycloniques en série en tête pour la récupération de l'extrait dépourvu de solvant et d'une enceinte de récupération en pied de colonne pour récupérer le raffinat. Des courbes d'étalonnage ont été construites pour les pompes d'alimentation (pompe à membrane métallique Dosapro® Milton Roy d'une capacité maximale de 2,4 kg/h) et de solvant (pompe à membrane volumétrique Milton Roy de 7 kg/h maximum) lors de l'étude précédente [171].

Des Equipements de Protection Individuelle EPI (gants, lunettes) ont été utilisés pour éviter le contact avec l'acide acétique pur qui peut provoquer des lésions oculaires graves et des brûlures de la peau. De ce fait, pour des raisons de sécurité, un système de confinement sous aspiration au niveau des sorties (extrait et raffinat) a été mis en place par l'équipe technique du laboratoire comme on peut le voir sur la Figure 3. 2. En effet, des fractions massiques relativement élevées en acide acétique peuvent être obtenues en sortie d'extrait.

Un débit d'alimentation de 0,48 kg/h sera utilisé pour toute la campagne expérimentale c'est-à-dire un pourcentage de course du piston de la pompe d'alimentation aux alentours de 20% à 10 MPa (si la pression dans la colonne augmente, ce pourcentage de course du piston devra être ajusté pour obtenir le même débit). Le bac d'alimentation repose sur une balance et toutes les expériences sont chronométrées pour déduire une valeur précise du débit moyen d'alimentation.

La photographie de ce dispositif est disponible en Figure 3. 2 ainsi que le schéma de ce dispositif expérimental en Figure 3. 1.

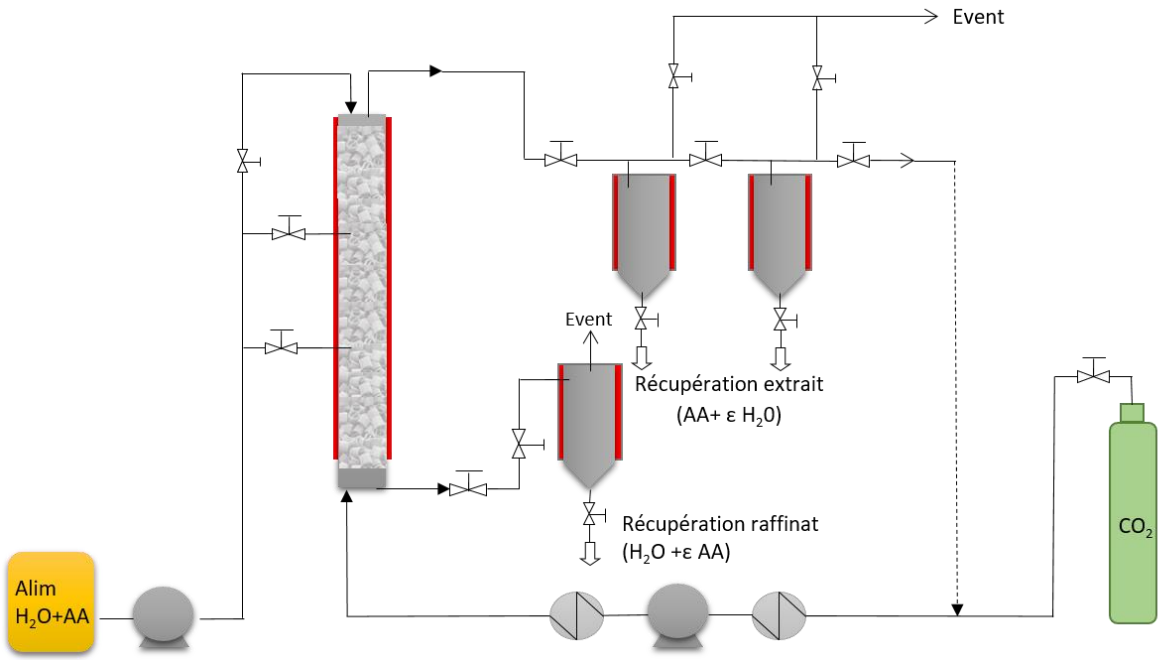


Figure 3. 1. Schéma du dispositif expérimental



Figure 3. 2. Photographie du pilote expérimental taille laboratoire

Quatre capteurs de température sont installés le long de la colonne. La température de la colonne est régulée grâce à des colliers chauffants et la colonne est calorifugée pour limiter les pertes thermiques. Trois températures seront testées lors des campagnes expérimentales, 40°C, 45°C et 60°C. La pression dans la colonne est maintenue constante par un déverseur en sortie de colonne (positionné avant le premier séparateur), et la pression dans le premier séparateur est régulée par un déverseur positionné avant le second séparateur (qui lui est à pression atmosphérique). Les pressions de colonne testées lors des campagnes expérimentales seront 10 MPa et 15 MPa. Le premier séparateur sera maintenu à 4 MPa et 20°C alors que le second sera mis à pression atmosphérique, 20°C. A noter qu'au niveau du second séparateur, aucun extrait n'a été récupéré durant les expérimentations.

Les gammes opératoires du pilote expérimental sont résumées dans le Tableau 3. 1.

Tableau 3. 1. Caractéristiques du pilote expérimental

Caractéristiques du dispositif expérimental	
Gamme de température colonne	20-80°C
Gamme de pression colonne	0,1-30 MPa
Gamme de débit CO_2	0-7 kg/h
Gamme de débit liquide	0-2,4 kg/h

En pied de colonne, un système de deux électrovannes qui s'ouvrent et se ferment de façon alternative *via* un programmateur temporel (que nous appellerons *timer* dans la suite). Ceci permet de récupérer le raffinat en mode pseudo-continu en évitant de perturber le fonctionnement de la colonne. Les fréquences d'ouverture et de fermeture de ces deux électrovannes ont été ajustées en fonction du débit de solution liquide et la pression dans la thèse de R. Lalam [171]. Par exemple, dans notre cas, à 10 MPa, où un débit de liquide de 0,48 kg/h a été utilisé tout au long de la campagne expérimentale, cela correspond à 8 secondes de fermeture et 1 seconde d'ouverture pour que le niveau de liquide soit maintenu constant en bas de la colonne (Figure 3. 3).

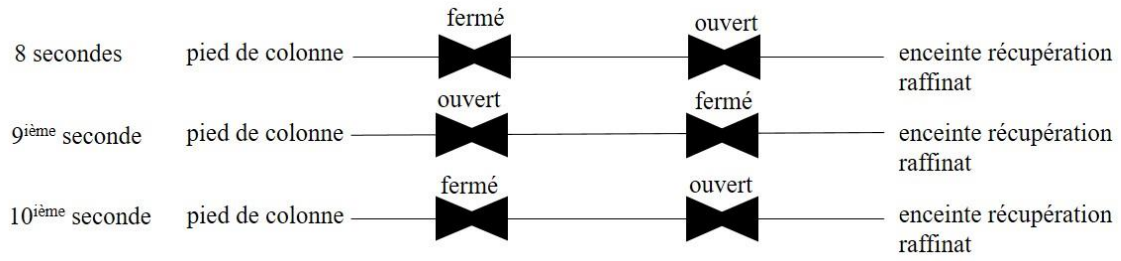


Figure 3. 3. Schéma explicatif du fonctionnement des deux électrovannes en pied de colonne

Un bain thermostaté (non visible sur la Figure 3. 2) a été mis en place pour préchauffer la solution d'alimentation. En effet, ceci permet au liquide ne pas perturber l'équilibre thermique de la colonne lors de son injection.

Il faut mentionner qu'au niveau des séparateurs, la récupération de l'extrait est imparfaite du fait d'un entraînement mécanique lors de la détente. Un tel problème a déjà été reporté dans la littérature [61]. C'est pour cette raison que les taux de récupération à l'extrait ainsi qu'au raffinat ne seront pas obtenus à partir des quantités récupérées aux séparateurs mais par bilans massiques en utilisant seulement la valeur des compositions mesurées à l'extrait, au raffinat et de l'alimentation comme cela sera présenté plus loin.

Les compositions de l'alimentation, de l'extrait et du raffinat ont été mesurées par réfractométrie et par spectroscopie UV-visible, méthodes décrites dans la partie suivante.

3.2.1.1. Caractérisation du garnissage

La colonne est remplie avec un garnissage Dixon qui est un garnissage vrac commercial composé de petits cylindres métalliques (Figure 3. 4) de 3mm de longueur et de largeur (1/8 pouce) dont la surface spécifique indiquée par le fabricant Croft Manufacturing est de 2378 m^2/m^3 et la fraction de vide de 0,91 [172], [173].



Figure 3. 4. Packing DIXON 1/8"

Nous avons fait des vérifications (voir Annexe IV) qui ont confirmé ces valeurs données par le fabricant qui les ont obtenues avec des techniques plus sophistiquées.

Lors de l'étude précédente sur la récupération de l'isopropanol [171], deux types de garnissages avaient été testés, des ressorts métalliques et des mousses métalliques dont les caractéristiques sont données dans le Tableau 3. 2. Au début de ces travaux de thèse, l'ancien garnissage a été retiré et remplacé par le garnissage vrac Dixon 3mm dont les propriétés ont été citées ci-dessus. Des expérimentations avec de l'isopropanol ont été menées pour comparer les performances de

ce nouveau garnissage avec les ressorts et les mousses métalliques testés lors de l'étude précédente.

Tableau 3. 2. Comparaison entre garnissages utilisés lors de l'étude de la récupération de l'isopropanol par R. Lalam [171] et le garnissage utilisé lors de ces travaux de thèse

Type de garnissage	*Ressorts* 	*Mousse* 	*Dixon* 
Dimensions	5 mm de longueur 3 mm de diamètre	50 mm hauteur 17 mm de diamètre cylindriques	3 mm de longueur et de largeur
Matériau	acier inoxydable	FeCrAlY	acier inoxydable
Surface spécifique (m^2/m^3)	1184	610	2378
Degré de vide ε	0,75	0,92	0,91

Pour évaluer ce garnissage par rapport aux garnissages utilisés lors de la thèse de R. Lalam, nous avons réalisé des expérimentations avec de l'isopropanol avec les mêmes conditions opératoires (en termes de taux de solvant S/F, de température T et de pression P).

Comme nous allons le décrire dans le paragraphe 3.2.1.3, nous avons choisi de calculer les taux de récupération en fonction des fractions massique de l'alimentation, de l'extrait et du raffinat et du débit d'alimentation car nous avons considéré que les débits d'extrait et de raffinat n'étaient pas assez précis. Nous allons donc comparer les différents types de garnissage en termes de pureté à l'extrait et au raffinat (même réfractomètre utilisé comme méthode d'analyse, voir paragraphe 3.2.2.1) et non en termes de taux de récupération, les taux de récupération étant calculé différemment dans les deux travaux de thèse.

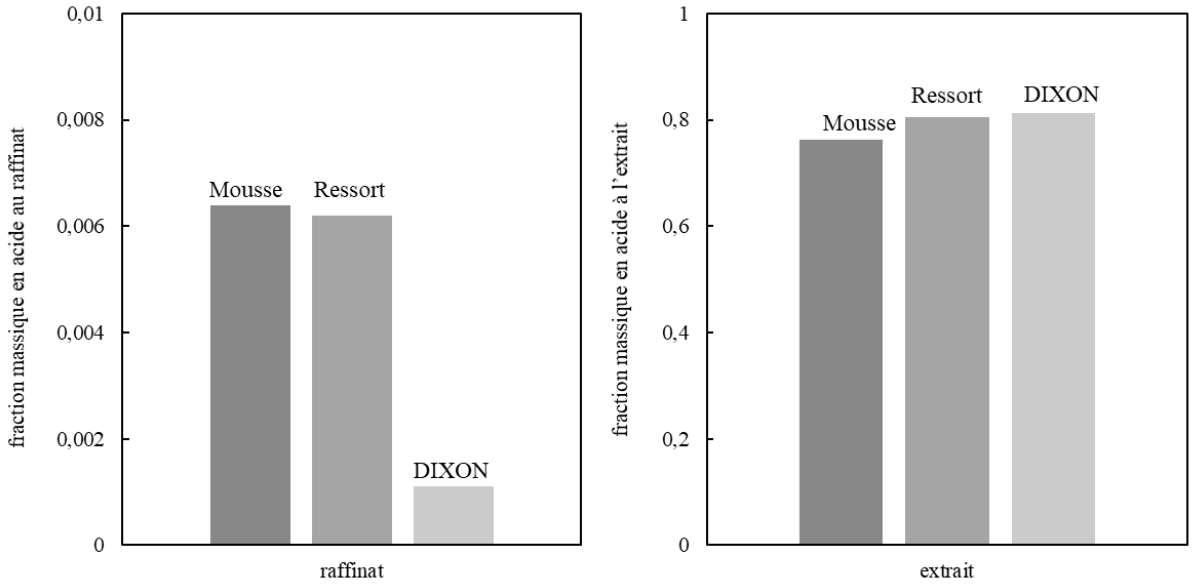


Figure 3. 5. Comparaison entre garnissages mousse, ressorts [171] et Dixon pour la récupération d'isopropanol, 40°C, 10 MPa, S/F=6

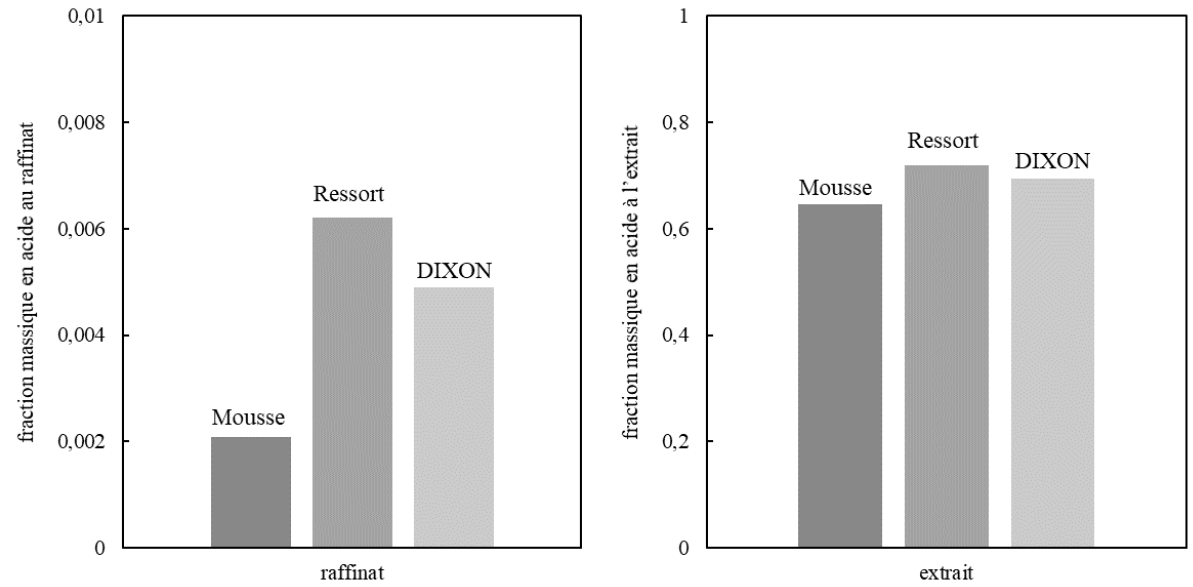


Figure 3. 6. Comparaison entre garnissages mousse, ressorts [171] et DIXON pour la récupération d'isopropanol, 40°C, 10 MPa, S/F=10

On remarque, en analysant les Figure 3. 5 et Figure 3. 6, que la mise en place du garnissage Dixon n'a pas amélioré de façon drastique les résultats en termes de fraction massique en isopropanol au raffinat et à l'extrait. Pour un taux de solvant de 6 (Figure 3. 5), on constate tout de même une amélioration au niveau de la fraction massique en isopropanol dans le raffinat (0,1% pour les expérimentations avec le garnissage Dixon contre 0,6% avec les ressorts métalliques) mais au niveau de l'extrait, la pureté est aux alentours de 75-80% massique pour les expériences faites avec les trois types de garnissages.

Pour un taux de solvant de 10 (Figure 3. 6), les observations sont identiques à celles pour un taux de solvant de 6 au niveau de l'extrait, avec des résultats un peu plus faibles en termes de pureté (en augmentant le taux de solvant on va augmenter le taux de récupération mais diminuer quelque peu la pureté à l'extrait).

3.2.1.2. Protocole opératoire

Le mode opératoire est différent de celui adopté dans le cadre de l'étude sur la récupération de l'isopropanol menée sur le même dispositif expérimental [171].

Plusieurs expérimentations ont d'abord été menées avec de l'eau et du CO_2 seulement. Les premières expérimentations ont été faites avec recyclage du solvant mais la séparation imparfaite au niveau des séparateurs était source d'un mauvais fonctionnement de la pompe CO_2. Nous avons donc choisi de ne pas recycler le solvant pour des raisons de commodité expérimentale et pour faire un bilan matière plus précis sur le système. Egalement, nous avons constaté une mauvaise récupération du raffinat voire une récupération nulle en pied de colonne et la procédure de démarrage a été ajustée pour pallier ce problème. Notons que dans le cas des tests réalisés avec de l'eau et du CO_2 nous n'avons jamais observé l'engorgement de la colonne très probablement du fait du relativement faible débit liquide utilisé. Le protocole opératoire complet est détaillé en Annexe III.

Le régime permanent est atteint après 40 minutes d'expérimentation en continu comme on peut le voir sur la Figure 3. 7 pour une expérimentation faite avec l'acide acétique à 5% massique, avec un taux de solvant S/F≈6, une température de 45°C, une pression de 10 MPa. Des prélèvements ont été faits au raffinat et à l'extrait toutes les dix minutes. La même constatation sur la durée du régime transitoire avait été faite par R. Lalam dans le cas de la récupération en continu d'isopropanol [171].

Les résultats de fractions massiques à l'extrait et au raffinat sont les fractions massiques moyennes atteintes en régime permanent (au-delà de 40 minutes d'expérimentation). La plupart des expériences ont donc été menées sur une durée de 1 heure ou plus.

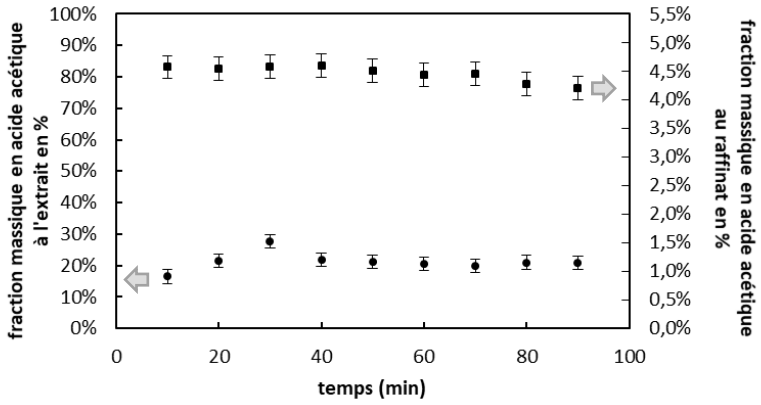


Figure 3. 7. Détermination du temps d'atteinte du régime permanent. Expérimentations avec acide acétique, 5% massique dans l'alimentation, S/F=6.3, T=45°C, P=10 MPa, compositions à l'extrait ● et au raffinat ▪

Une expérimentation a été réalisée trois fois (Figure 3. 8) et la déviation standard calculée sur l'ensemble des points est de 2,19% pour la composition à l'extrait et de 0,21% pour celle au raffinat. Cette déviation a été calculée selon l'équation 3.1 :

$$\sqrt{\frac{\sum(x-\bar{x})^2}{n}} \qquad 3.1$$

où $\bar{x}$ est la moyenne de l'échantillon et n est la taille de l'échantillon.

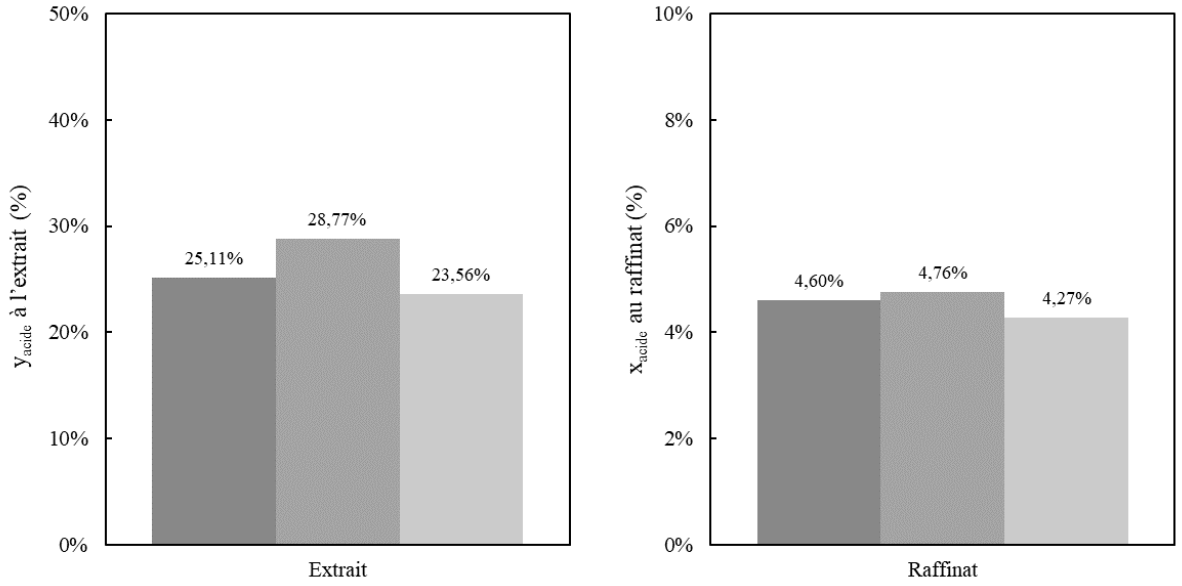


Figure 3. 8. Expériences de reproductibilité à 40°C, 10 MPa, S/F=6,58 ± 0,08

A noter qu'il est délicat de réaliser ces expériences de reproductibilité car il est difficile d'avoir exactement le même taux de solvant pour chaque expérience.

3.2.1.3. Calcul des taux de récupération

Comme il a été précisé dans le paragraphe précédent, les taux de récupération en acide acétique ($\tau_{extrait}$ et $\tau_{raffinat}$) ont été calculés par bilans massiques à partir de la valeur du débit d'alimentation F (obtenu par pesée grâce à une balance sur laquelle est positionné le réservoir d'alimentation) et de la mesure de la fraction massique x_F en acide acétique de l'alimentation, de celle de l'extrait x_E et du raffinat x_R.

En effet nous n'avons pas voulu utiliser les valeurs des débits expérimentaux d'extrait E et de raffinat R qui se sont révélées trop imprécises du fait de l'entraînement mécanique lors de la détente au niveau des séparateurs et des pertes au raffinat. On peut voir les résultats des bilans massiques réalisés sur une sélection d'expérimentations représentée dans le Tableau 3. 3.

Tableau 3. 3. Bilans massique sur la colonne. Comparaison entre ce qui entre dans la colonne (alimentation) en masse et ce qui sort de la colonne (extrait + raffinat) en masse sur une sélection d'expérimentations à 40°C

Température (°C)	*Pression (MPa)*	*Taux de solvant S/F*	*Total Temps d'expérimentation*		*Ecart (%)*
			Injecté (alimentation)	Récupéré (extrait + raffinat)	
40	10	4,2	664 g en 82 minutes	600 g en 82 minutes	9,61%
40	10	5,8	432 g en 51 minutes	407 g en 51 minutes	5,69%
40	10	11,6	645 g en 77 minutes	600 g en 77 minutes	6,92%
40	15	9,3	532 g en 65 minutes	486 g en 65 minutes	8,58%

On peut observer dans le Tableau 3. 3 un écart de bilan massique compris entre 5 et 10%. Cet écart est représentatif de toute la campagne expérimentale. L'écart moyen sur l'ensemble des expérimentations est de 7,5%. Par conséquent, à partir des fractions massiques mesurées à l'alimentation, à l'extrait et au raffinat, nous pouvons donc calculer le débit massique à l'extrait (équation 3.4) et en déduire celui au raffinat (équation 3.2 et 3.3). Les taux de récupération à l'extrait seront ensuite calculés selon l'équation 3.5.

$$F = E + R \qquad 3.2$$

$$F \times x_F = E \times x_E + R \times x_R \qquad 3.3$$

$$E = \frac{F \times (x_F - x_R)}{(x_E - x_R)} \qquad 3.4$$

$$\tau_{extrait} = \frac{E \times x_E}{F \times x_F} \qquad 3.5$$

Tableau 3. 4. Comparaison entre taux de récupération en acide au raffinat et à l'extrait expérimentaux et taux de récupération en acide au raffinat et à l'extrait par bilan matière sur une sélection d'expérimentations à 40°C

Température (°C)	*Pression (MPa)*	*Taux de solvant S/F*	$\tau_{raffinat}$ *et* $\tau_{extrait}$ *expérimentaux*		$\tau_{raffinat}$ *et* $\tau_{extrait}$ *par bilan matière*	
			Extrait	Raffinat	Extrait	Raffinat
40	10	4,2	1,17%	91,21%	4,21%	95,79%
40	10	5,8	3,28%	82,86%	13,61%	86,39%
40	10	11,6	9,87%	69,24%	26,75%	73,25%
40	15	9,3	13,24%	64,28%	30,85%	69,15%

On observe dans le Tableau 3. 4 la différence entre les taux de récupérations expérimentaux en acide acétique à l'extrait et au raffinat et ceux calculés par bilan matière. L'écart entre les taux de récupération en acide expérimentaux et calculés au raffinat est faible et aux alentours de 5%. En effet, nous avons essayé de minimiser la perte au raffinat par différents moyens (i) mise en place d'un disque en tête de l'enceinte de récupération du raffinat (disque parsemé de perforations pour permettre l'évaporation du CO_2 et éviter la perte de liquide) (ii) ajustement du débit d'extraction vers l'évent. En revanche on constate une différence très significative au niveau des séparateurs en tête de colonne, lors de la détente. C'est pour ces raisons, que nous avons décidé d'utiliser dans la suite de l'étude les valeurs des taux de récupération calculées par les équations 3.2 à 3.5.

3.2.2. Méthodes d'analyse

Les compositions de l'alimentation, de l'extrait et du raffinat ont été déterminées par réfractométrie et par spectroscopie UV-visible.

3.2.2.1. Réfractométrie

La réfractométrie repose sur l'utilisation d'un appareil permettant de mesurer l'indice de réfraction d'un milieu. L'indice de réfraction est une grandeur sans dimension qui permet de décrire le comportement de la lumière dans un milieu.

a) Réfractomètre numérique automatique

Un des refractomètres utilisés est un ANTON PAAR ABEMAT 350, réfractomètre numérique automatique disponible au SAP (Service Analyse Procédé) du Laboratoire de Génie Chimique. Un thermostat est intégré et permet de fixer la température de l'échantillon. La durée

de la mesure est aux alentours de 5 secondes après stabilisation de la température (approximativement 20 secondes suivant la température du milieu ambiant et de l'échantillon).

Une courbe d'étalonnage à 20°C pour le refractomètre automatique a été faite avec différentes fractions massiques en acide acétique en solutions aqueuses (eau distillée). Elle est présentée en Annexe V. Une équation est déduite de cette courbe d'étalonnage. Les mesures ont été faites deux fois au minimum par point et la précision donnée par le constructeur du réfractomètre est de 0,27% pour les concentrations en acide acétique de 0 à 67% massique, de 0,64% pour les concentrations en acide de 67-85% massique et de 1,22% pour les concentrations de 86-99,8%.

b) Réfractomètre manuel

Le refractomètre automatique ayant été acquis par le Service Analyses et Procédés du Laboratoire de Génie Chimique lors de la seconde année de thèse (courant 2018), le réfractomètre manuel a été utilisé lors des analyses des premières expérimentations. Le réfractomètre manuel est moins précis que le réfractomètre numérique automatique et la précision de la mesure peut dépendre de l'utilisateur.

Une courbe d'étalonnage a été réalisée à 25°C sur l'acide acétique et sur l'isopropanol (Annexe V) car nous avons vu que des expérimentations ont été faites avec de l'isopropanol pour évaluer la mise en place d'un nouveau garnissage dans la colonne d'extraction (paragraphe 3.2.1.1).

3.2.2.2. Spectroscopie UV-visible

En plus de la réfractométrie, les échantillons ont été analysés par spectroscopie UV-visible. La spectroscopie est basée sur la capacité de certaines molécules à absorber certaines longueurs d'onde du spectre UV-visible. En utilisant la loi de Beer-Lambert, il est possible de réaliser des mesures basées sur une relation entre absorbance et concentration.

Le spectrophotomètre est un SHIMADZU UV 1800 et a pour limite 190 à 400 nm pour le domaine ultraviolet et jusqu'à 750 nm pour le domaine visible. De même que pour le réfractomètre, une courbe d'étalonnage doit être créée pour, par la suite utilisée pour évaluer la fraction massique en acide acétique de l'alimentation, du raffinat et de l'extrait en fonction de l'absorbance à une longueur d'onde donnée.

La longueur d'onde est choisie comme étant celle à laquelle l'absorbance est la plus élevée. Pour l'acide acétique, cette valeur devrait être 210 nm car selon NIST (Figure 3. 9) c'est à cette longueur d'onde que le coefficient d'extinction molaire ε (et donc l'absorbance) est le plus élevé. Nous avons testé plusieurs échantillons (spectrophotomètre en mode spectral c'est-à-dire

qu'un échantillon de spectre est enregistré en utilisant le balayage de longueur d'onde) et avons constaté que la longueur d'onde entraînant la valeur maximale était plutôt aux alentours de 201 nm (Figure 3. 10) c'est pourquoi nous avons choisi de travailler à cette longueur d'onde par la suite.

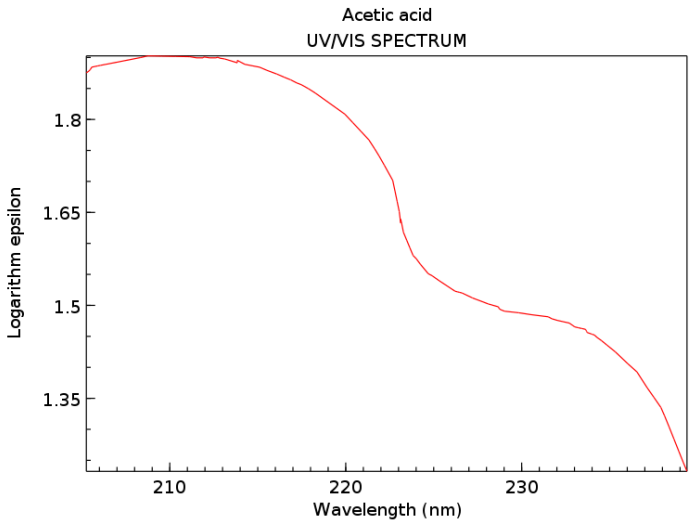


Figure 3. 9. Coefficient d'extinction molaire ε en fonction de la longueur d'onde pour l'acide acétique issu de NIST book

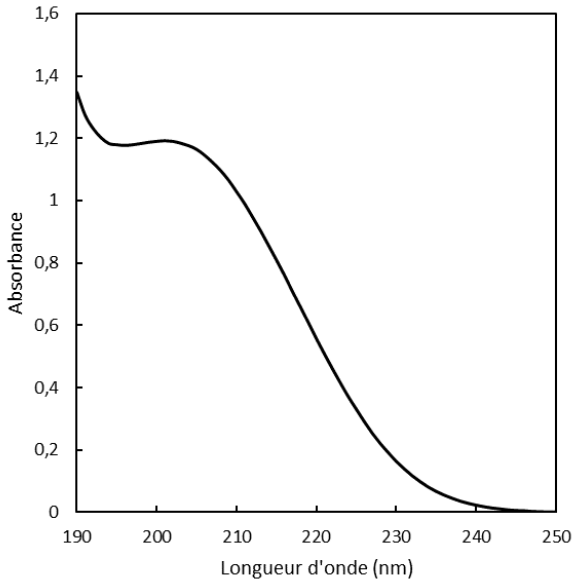


Figure 3. 10. Courbe absorbance en fonction de la longueur d'onde – Détermination de la longueur d'onde 201nm (absorbance maximale : 1,191)

Les échantillons ont dû être dilués à l'eau distillée car la concentration maximale en acide acétique entraînant un spectre mesurable par le spectromètre UV-visible se situe aux alentours de 0,1 mol/L, soit 1% massique en acide acétique (Annexe V).

A noter que la courbe d'étalonnage, quant à elle, est réalisée en mode Photométrique c'est-à-dire qu'on mesure l'absorption à une ou plusieurs longueurs d'onde.

3.2.2.3. Comparaison entre les différentes méthodes d'analyse

Pour raison de clarté, seuls les résultats obtenus par spectroscopie UV-visible seront présentés dans ce manuscrit de thèse. Nous avons comparé les résultats obtenus par réfractométrie et par spectroscopie UV-visible et les résultats sont proches et comparables (Figure 3. 11).

La plupart du temps, en fonction de la disponibilité des appareils, les analyses ont été faites par les deux méthodes d'analyse.

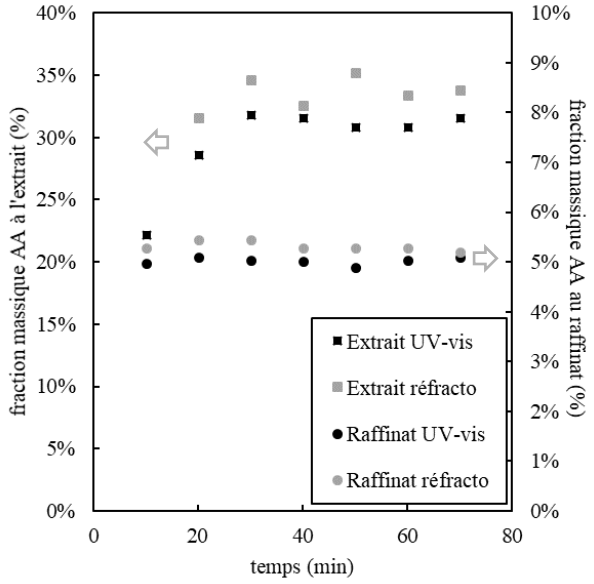


Figure 3. 11. Comparaison entre résultats obtenus par analyse spectroscopie UV-visible et par réfractométrie (réfractomètre manuel) pour une expérience à 40°C, 10 MPa, S/F=4.2, F=0,48 kg/h

3.3. Etude thermodynamique

En configuration standard, nous avons étudié deux jeux de conditions opératoires (40°C, 10 MPa et 45°C, 10 MPa). Nous avons également considéré une température et une pression plus élevées (60°C, 15 MPa). Les conditions opératoires étudiées sont celles accessibles expérimentalement. Avec une méthode graphique conventionnelle utilisée en extraction liquide-liquide, on peut déduire, à partir des diagrammes ternaires, la composition en soluté la plus riche que l'on peut obtenir à l'extrait en configuration standard selon la composition en soluté de l'alimentation (Figure 3. 12).

Il est donc possible de déduire graphiquement que l'extrait le plus riche que l'on puisse obtenir à partir d'une alimentation composée de 5% massique d'acide acétique est aux alentours de 59% à 40°C et 10 MPa comme on peut le voir sur la Figure 3. 12a et 51% à 45°C, 10 MPa, Figure 3. 12b. A noter que ces valeurs ont été déterminées à partir d'un diagramme tracé avec le modèle thermodynamique SRK-PSRK-UNIQUAC. Ces valeurs s'obtiennent en traçant la conodale passant par l'alimentation et en reliant l'extrait trouvé avec le point de solvant pour obtenir l'extrait dépourvu de solvant sur le côté diluant/soluté du diagramme ternaire.

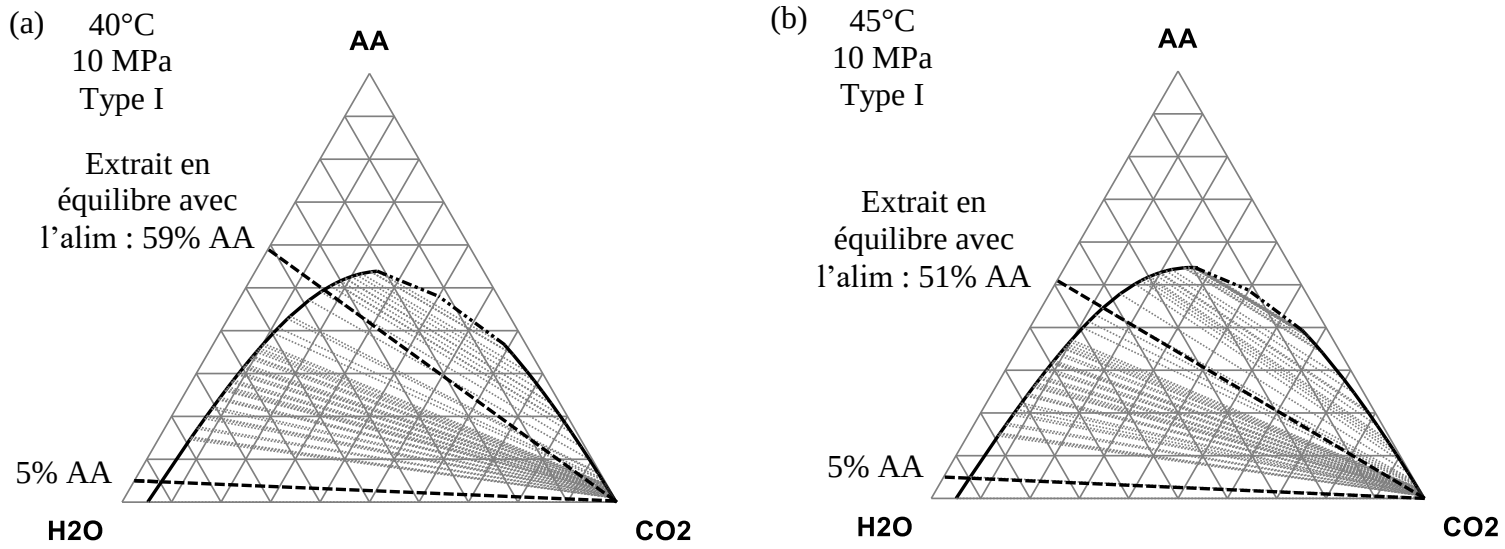


Figure 3. 12. Diagramme ternaire de Type I, 40°C, 10 MPa à gauche et 45°C, 10 MPa à droite. Détermination de la fraction massique maximale atteignable dans l'extrait dépourvu de solvant en configuration standard (en équilibre avec l'alimentation choisie). Modèle thermodynamique : SRK-PSRK-UNIQUAC

On constate donc qu'un extrait avec une pureté très élevée en acide acétique à 40°C, 10 MPa (Figure 3. 12 à gauche) n'est pas atteignable dans un contacteur en configuration simple (c'est-à-dire sans reflux d'extrait). Nous allons voir que nos résultats expérimentaux sont en accord avec cette première conclusion déduite de l'étude des diagrammes ternaires. Si on augmente la pression de 10 à 15 MPa (Figure 3. 13a) l'extrait en équilibre avec l'alimentation augmente de 59% à 69%. Si on augmente la température de 40°C à 60°C (Figure 3. 13b), le comportement du ternaire devient de Type II, et la composition de l'extrait en équilibre avec l'alimentation est divisée par 2 approximativement (de 59% à 27% d'acide acétique).

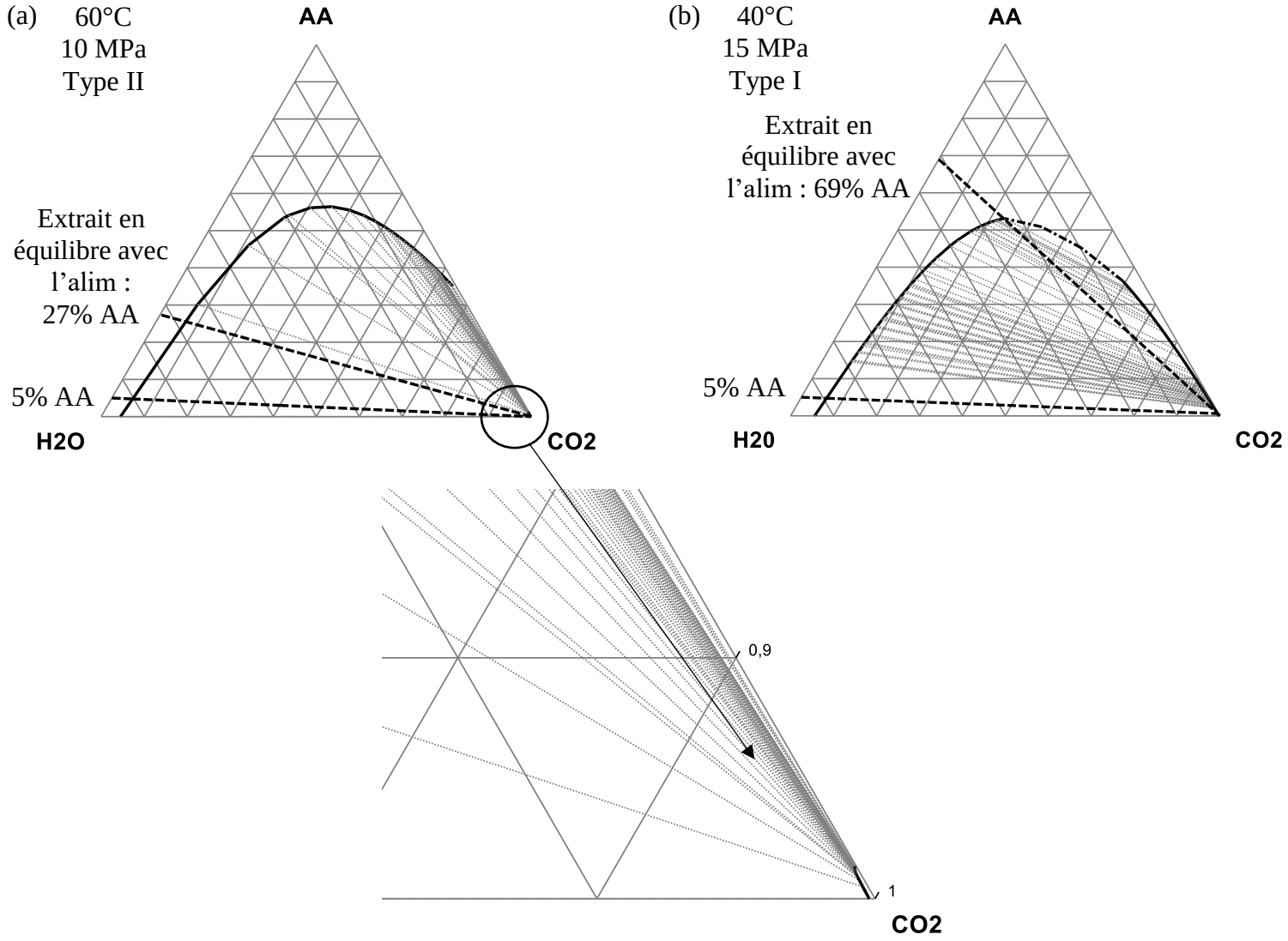


Figure 3. 13. Diagramme ternaire de Type II, 60°C, 10 MPa à gauche (zoom sur le coin CO_2 en bas) et de Type I 40°C, 15 MPa à droite. Détermination de la fraction massique maximale atteignable dans l'extrait dépourvu de solvant en configuration standard (en équilibre avec l'alimentation choisie). Modèle thermodynamique : SRK-PSRK-UNIQUAC

Pour la suite de l'étude et pour raison de clarté, les résultats de simulation présentés sont ceux obtenus avec le modèle thermodynamique SRK pour décrire l'équilibre thermodynamique. Le modèle thermodynamique SAFT n'a pas pu être utilisé pour simuler le procédé pour deux raisons, (i) la convergence est difficile (ii) nous n'avons pas la possibilité de renseigner des coefficients d'interaction binaire dépendants de la température dans le logiciel *ProSim Plus* et nous avons vu dans le chapitre 2, que les coefficients indépendants de la température décrivaient moins bien le comportement thermodynamique du système. Pour les résultats de simulation avec le modèle de non-équilibre présentés dans le paragraphe 3.5, le modèle thermodynamique SAFT a pu être utilisé et les résultats avec ce modèle thermodynamique sont exposés en Annexe VII.

3.4. Simulation du procédé avec un modèle d'équilibre et comparaison avec les résultats expérimentaux

La simulation de la colonne de fractionnement a été réalisée en utilisant le logiciel *ProSim Plus* (ProSim SA, France) qui est un logiciel commercial permettant la simulation de procédés en régime permanent. Plus de 70 opérations unitaires sont disponibles dans *ProSim Plus*, telles que des réacteurs chimiques, des colonnes multi-étagées, des séparateurs (avec possibilité d'utiliser un modèle de non-équilibre au niveau du séparateur), des échangeurs de chaleur ainsi que divers équipements de traitement du solide. Grâce à un optimiseur interne, le logiciel est capable de faire varier différents paramètres dans le but d'atteindre des spécifications imposées par l'utilisateur.

Pour représenter une colonne avec un seul étage théorique, un séparateur diphasique liquide-vapeur peut être utilisé. Ce module communément appelé module FLASH est utilisé pour représenter une opération de mise à température et pression données, en supposant que l'équilibre thermodynamique est atteint. Ce module représente donc 1 étage théorique de séparation.

Dans le cas du procédé complet de fractionnement simulé avec *ProSim Plus*, les séparateurs de tête et de pied ont été considérés comme des « séparateurs idéaux » (ou *séparateur de constituant* dans le logiciel *ProSim Plus*) c'est-à-dire que le CO_2 pur est récupéré en tête de séparateur. En effet, nous avons vu que nous calculions les taux de récupération expérimentaux par bilans matière, par conséquent, nous ne considérons pas les pertes possibles au niveau des séparateurs. C'est pourquoi la mise en place de séparateurs idéaux est en adéquation avec le mode de calcul des taux de récupération expérimentaux. De plus, la fraction massique en acide n'est que très peu influencée par la présence d'un séparateur idéal ou d'un séparateur non idéal qui serait à la température et à la pression utilisées expérimentalement dans le premier séparateur (soit 20°C, 4 MPa). Par conséquent, la température et la pression du séparateur idéal n'ont pas d'influence sur les résultats en termes de fraction massique et de taux de récupération (car on fixe un taux de récupération du CO_2 en tête), ce qui n'est évidemment pas le cas dans le cas d'une configuration réelle.

Le procédé complet avec une colonne de 1 étage (représentée par un FLASH) est présenté sur la Figure 3. 14.

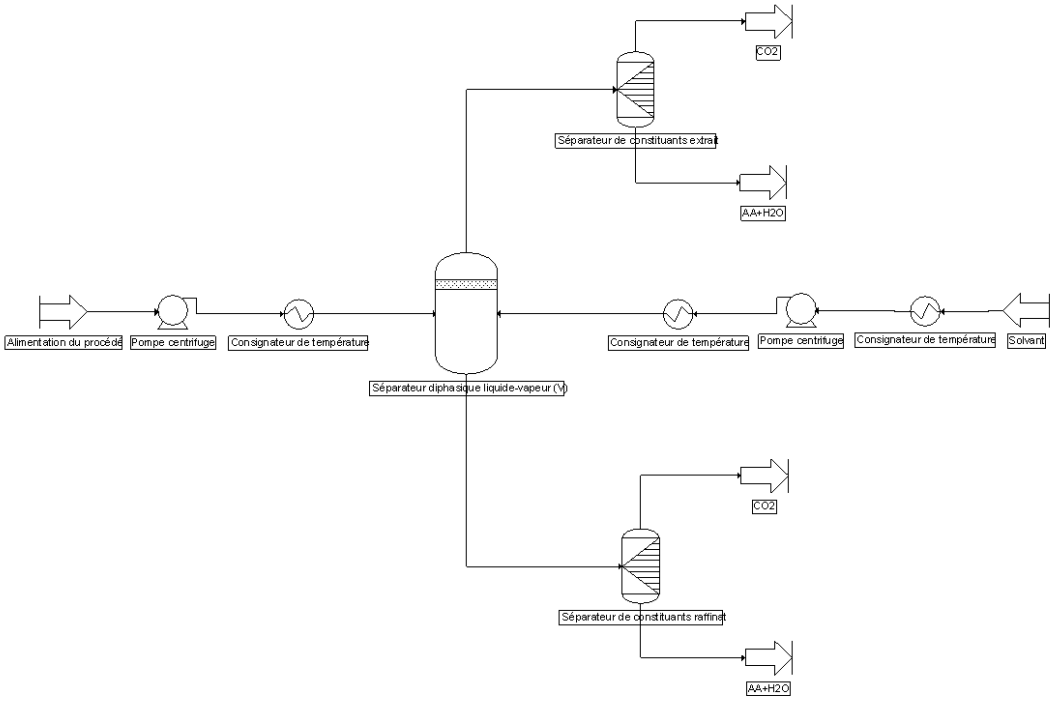


Figure 3. 14. Flowsheet du procédé de fractionnement avec une colonne à 1 étage théorique

Pour représenter la colonne de fractionnement à contre-courant avec plus de 1 étage, le module Absorbeur (ABSO) de *ProSim Plus* a été choisi. En effet, ce module de calcul permet de représenter le fonctionnement en régime permanent d'une colonne d'absorption ou désorption multi-constituants à contre-courant. La colonne est décrite comme une cascade d'étages théoriques et la simulation ne prend en compte que les équilibres thermodynamiques entre les phases et les bilans matière et thermique (équations MESH). Les étages sont arbitrairement numérotés de haut en bas, par conséquent le premier étage correspond au haut de la colonne (Figure 3. 15).

Sur la Figure 3. 15, nous ne tiendrons pas compte de Q_J, D_{LJ} et D_{VJ} qui correspondent à des options sur la colonne telles que des soutirages, des rebouilleurs intermédiaires (utiles pour mettre en place un reflux interne et donc un gradient de température dans la colonne), des pertes thermiques, etc.

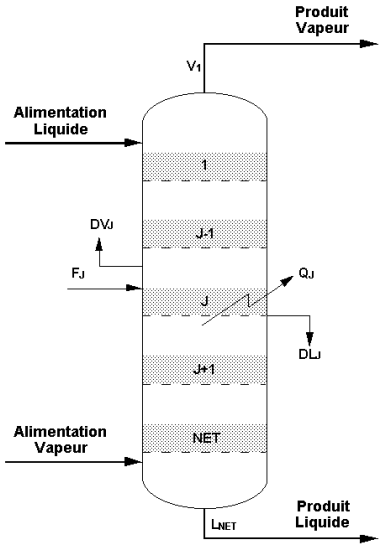


Figure 3. 15. Représentation schématique de la colonne avec module ABSO- Schéma tiré de l'aide ProSim Plus

Dans ce logiciel, le nombre d'étages théoriques de la colonne doit être fixé ainsi que la position de l'alimentation (si elle n'est pas en tête de colonne). Ensuite, les débits et fractions massiques ou molaires des courants entrants dans la colonne doivent être fixés ou initialisés en cas de recyclage. Concernant l'aspect thermodynamique, la gestion des constituants et des modèles thermodynamiques est assurée par le composant logiciel *Simulis Thermodynamics* qui a été présenté dans le chapitre 2.

Comme il est reporté dans le Tableau 3. 5, la plupart des expérimentations ont été menées à 40°C à 10 MPa en faisant varier le taux de solvant (S/F). Une pression plus élevée (15 MPa) et des températures plus élevées (45°C et 60°C) ont aussi été testées. Les résultats sont exprimés en termes de fraction massique en acide acétique à l'extrait et raffinat dépourvu de solvant (x_E et x_R respectivement) et en termes de taux de récupération (paragraphe 3.2.1.3) en acide acétique à l'extrait et au raffinat ($\tau_{extrait}$ et $\tau_{raffinat}$ respectivement).

Les performances de séparation peuvent aussi être évaluées au travers du ***facteur de concentration*** qui est défini comme le ratio de la fraction massique en acide acétique dans l'extrait dépourvu de solvant, par la fraction massique en acide acétique dans l'alimentation.

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus sont comparés dans le Tableau 3. 5 aux résultats de simulation avec un seul étage théorique. Ces résultats vont être discutés dans la suite, en analysant l'influence des différents paramètres opératoires, le taux de solvant, la pression et la température, de façon indépendante.

Tableau 3. 5. Comparaison entre résultats expérimentaux et résultats de simulation avec 1 étage théorique avec ProSim Plus

	Conditions opératoires			*Résultats expérimentaux au raffinat*		*Résultats expérimentaux à l'extrait*			*Résultats de simulation au raffinat (N=1)*		*Résultats de simulation à l'extrait (N=1)*		
Exp	P (MPa)	T (°C)	S/F	x_R (%mass dépourvu de solvant)	$\tau_{raffinat}$ (%) (bilan matière)	x_E (%mass dépourvu de solvant)	$\tau_{extrait}$ (%) (bilan matière)	**Facteur de concentration**	x_R (%mass dépourvu de solvant)	$\tau_{raffinat}$ (%)	x_E (%mass dépourvu de solvant)	$\tau_{extrait}$ (%)	**Facteur de concentration**
1	10	40	4,2	5,00±0,21	96,2	31,25±2,19	4,2	**6,03**	4,13	81,33	54,1	18,67	**10,81**
2	10	40	5,8	4,61±0,21	86,4	32,58±2,19	13,6	**6,24**	3,89	76,10	52,2	23,90	**10,44**
3	10	40	6,6	4,54±0,21	84,7	25,81±2,19	15,3	**4,97**	3,80	74,00	51,5	26,00	**10,29**
4	10	40	10,1	4,27±0,21	79,5	30,45±2,19	20,5	**5,88**	3,36	64,75	48,13	35,25	**9,63**
5	10	40	11,6	3,96±0,21	73,2	33,44±2,19	26,8	**6,45**	3,21	61,50	46,89	38,50	**9,38**
6	10	45	4,2	4,70±0,21	91,3	25,13±2,19	8,7	**4,97**	4,44	87,52	45,85	12,48	**9,17**
7	10	45	6,3	4,41±0,21	83,7	20,88±2,19	16,3	**4,13**	4,21	82,54	44,10	17,46	**8,82**
8	10	45	10,1	4,36±0,21	83,4	26,52±2,19	16,6	**5,24**	3,85	74,75	41,58	25,25	**8,32**
9	15	40	9,3	3,67±0,21	69,2	41,12±2,19	30,8	**8,06**	2,43	46,10	52,99	53,90	**10,60**
10	15	45	10,1	3,52±0,21	66,6	39,65±2,19	33,4	**7,84**	2,48	46,88	49,86	53,12	**9,97**
11	10	60	9,7	4,80±0,21	86,0	10,27±2,19	14,0	**1,98**	4,44	86,49	25,65	13,51	**5,13**

3.4.1. Influence du taux de solvant

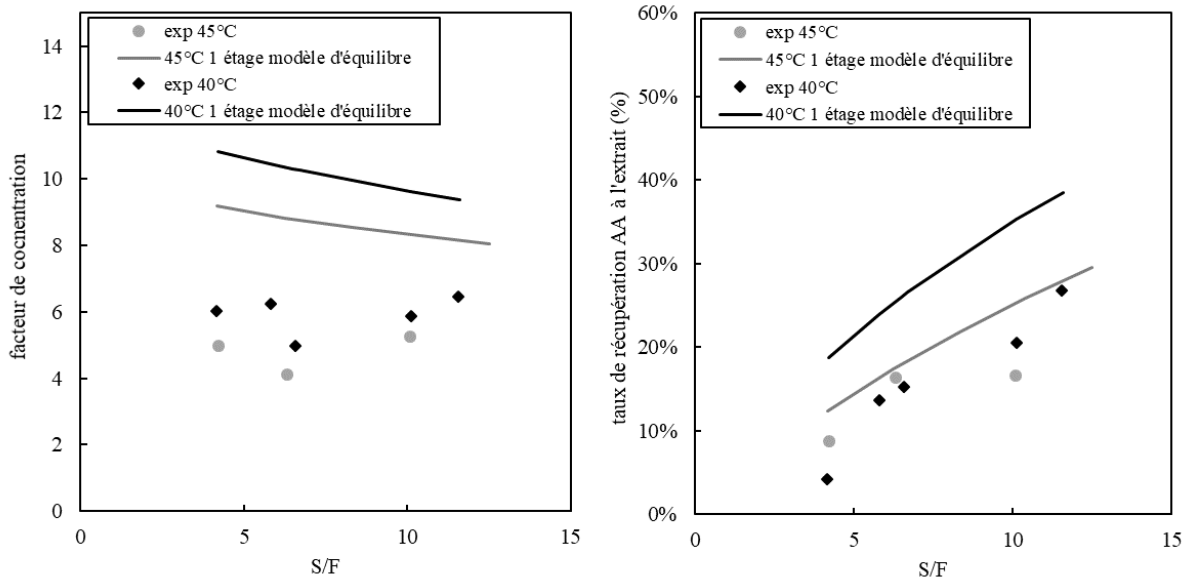


Figure 3. 16. Comparaison entre les points expérimentaux à 40°C (points noirs) et à 45°C (points gris) et la simulation avec modèle d'équilibre (1 étage théorique) en trait plein. Influence du taux de solvant sur le facteur de concentration (gauche) et le taux de récupération à l'extrait (droite)- 10MPa, 5% AA à l'alimentation, F=0,48 kg/h

L'analyse des résultats des expériences 1 à 5 (40°C et 10 MPa) et 6 à 8 (45°C et 10 MPa) nous permet de conclure, que le taux de récupération de l'acide acétique en tête de colonne, $\tau_{extrait}$, est favorisé par l'augmentation du taux de solvant. En revanche, le taux de solvant a peu d'influence sur le facteur de concentration, lié à la fraction massique d'acide acétique à l'extrait, qui semble être quasiment constant dans la gamme étudiée et ce pour les deux températures choisies. Ces résultats tendent à montrer que le taux de récupération de l'eau à l'extrait augmente de la même manière que celui de l'acide acétique quand on augmente le taux de solvant. D'une manière générale, à 10 MPa, on peut dire que le facteur de concentration est légèrement plus élevé à 40°C qu'à 45°C et la valeur maximale de ce facteur de concentration est obtenue pour l'expérience 5 où 26,8% de l'acide acétique est récupéré à l'extrait avec un facteur de concentration de 6,45. A 45°C et 10 MPa, quand le taux de solvant augmente de 4,2 à 10,1 (expériences 6 à 8), le facteur de concentration est quasiment constant avec une valeur autour de 5, ce qui signifie que l'extrait dépourvu de solvant est 5 fois plus concentré que l'alimentation (la fraction massique de l'extrait est aux alentours de 25%). De plus, quand le taux de solvant augmente, le taux de récupération calculé à l'extrait augmente mais sa valeur reste faible avec un maximum de 16,6% à 10 MPa.

On peut observer sur la Figure 3. 16 et le Tableau 3. 5 que la tendance générale de la récupération de l'acide acétique à l'extrait est bien décrite par la simulation. En effet, une augmentation du rapport S/F entraîne une augmentation du taux de récupération de l'acide à l'extrait. Cependant, les facteurs de concentration expérimentaux sont plus faibles que ceux donnés par la simulation qui prédit une légère diminution du facteur de concentration quand le rapport S/F augmente, et cette diminution n'a pas été constatée expérimentalement. Le fait d'obtenir des valeurs de simulation plus élevées est en lien direct avec le fait que l'approche avec modèle d'équilibre ne peut pas décrire des systèmes avec moins de 1 étage théorique, comme c'est le cas ici. Donc, dans la gamme de conditions expérimentales étudiées ici, la simulation va systématiquement surestimer les performances de séparation.

Lalam *et al.* [59], dans le contexte de la récupération de l'isopropanol, utilisant le même dispositif expérimental ont conclu que la colonne était équivalente à 1 à 2 étages théoriques en fonction des conditions opératoires. Nous pouvons constater dans notre cas, à ces conditions de température et de pression, que la colonne équivaut à moins de 1 étage théorique, présentant ainsi de faibles performances de transfert de matière.

Ce résultat peut s'expliquer en considérant la notion de taux de mouillage du garnissage M, conventionnellement défini pour les sytèmes liquide-vapeur dans des colonnes à garnissage selon l'équation 3.6 :

$$M = \frac{L}{\rho_L A_c a} \qquad 3.6$$

avec L débit volumique du liquide, ρ_L masse volumique du liquide, A_c section de la colonne et *a* surface spécifique du garnissage.

En effet, pour notre dispositif expérimental et pour les conditions étudiées, cette valeur du taux de mouillage est beaucoup plus faible (2,6e-7 m²/s) que celle usuellement recommandée pour les systèmes liquide-gaz (autour de 2,2e-5 m²/s [174]). Même si l'écoulement du liquide a lieu dans un environnement très différent, parce que la phase supercritique est beaucoup plus dense qu'une phase gaz standard, cette faible valeur indique très certainement une mauvaise distribution du liquide sur le garnissage. Par conséquent, l'aire d'échange entre le fluide et le liquide est probablement beaucoup plus faible que la surface spécifique du garnissage d'où la faible efficacité du transfert de matière dans le contacteur. Une première conclusion serait de dire que cette technologie (colonne à garnissage) n'est pas adaptée pour cette application avec les débits employés parce que le débit de liquide est trop faible au vu de la surface de garnissage.

Dans notre installation nous ne pouvons pas augmenter ce débit de liquide (même si la pompe liquide le permet) car, du fait des forts taux de solvant nécessaires, la pompe CO_2 ne peut assurer le débit nécesaire.

Dans cette configuration de rapport de débits, un mélangeur-décanteur ou une colonne à plateaux peuvent être une meilleure option, comme il a été proposé par Seibert et Moosberg [38] dans le contexte de la récupération d'isopropanol avec du CO_2 supercritique. Ils ont montré que l'utilisation d'une colonne à plateaux entraîne un transfert de matière beaucoup plus efficace que l'utilisation d'une colonne à garnissage.

La Figure 3. 17 représente l'influence du nombre d'étages théoriques à 45°C, 10 MPa. Cette influence est plus importante à fort taux de solvant. Elle révèle aussi que le nombre d'étages théoriques a une influence faible sur les performances de séparation. Ceci s'explique par la limitation thermodynamique que nous avons mise en évidence plus haut (taux de concentration égal à 11,8 à 40°C et 10 MPa et égal à 10,2 à 45°C et 10 MPa).

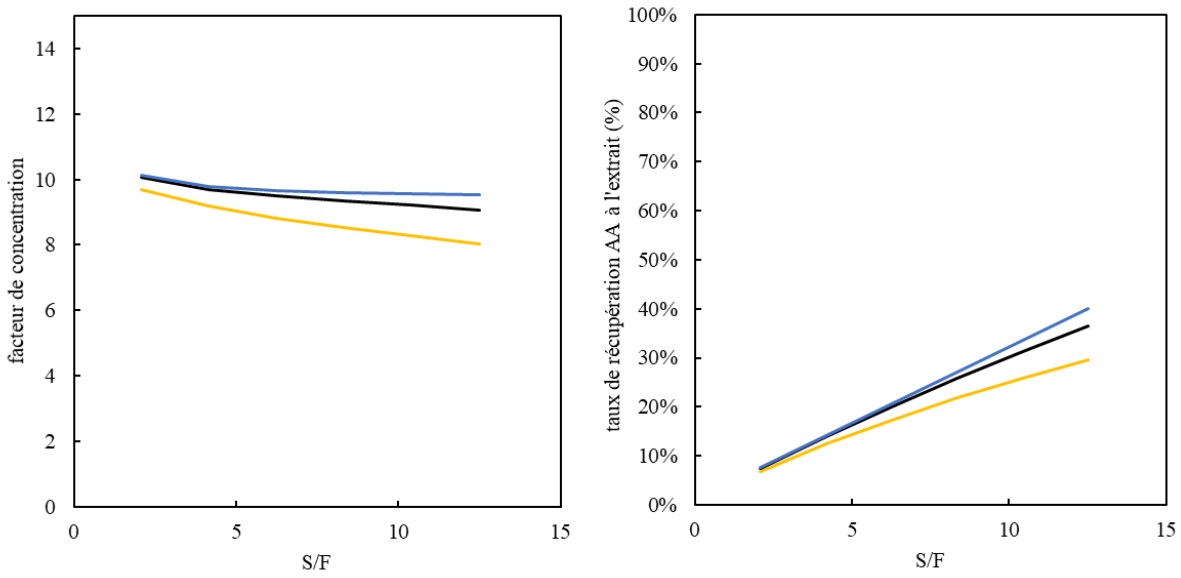


Figure 3. 17. Comparaison entre la modélisation à 1 étage théorique (jaune), 2 étages théoriques (noir) et 10 étages théoriques (bleu) à 45°C, 10 MPa, F=0,48kg/h, 5% AA à l'alimentation

La simulation peut aussi permettre de prédire théoriquement les meilleures performances que l'on peut obtenir pour ce système en configuration standard et combien d'étages théoriques sont nécessaires pour atteindre cet objectif. Cela est montré sur la Figure 3. 18 qui rapporte le taux de solvant à employer en fonction du nombre d'étages théoriques pour obtenir un taux de récupération à l'extrait de 70 et 90%. Dans chaque cas, le facteur de concentration obtenu est indiqué à côté de la courbe. Par exemple, pour 1 étage théorique, des taux de récupération de

l'acide acétique à l'extrait de 70% et de 90% peuvent être obtenus grâce à des taux de solvant S/F autour de 30 et 180 respectivement.

Quand le nombre d'étages est de 3, le taux de solvant est autour de 10 pour un taux de récupération de 70% et autour de 50 pour un taux de récupération de 90%. Au-delà de 3 étages, le nombre d'étages théoriques a une faible influence. Ceci avait déjà été démontré sur la Figure 3. 17.

Par conséquent, on voit qu'avec 3 étages théoriques, des valeurs modérées du facteur de concentration (autour de 7) peuvent être obtenues si on impose un taux de récupération modéré (70%) avec un taux de solvant autour de 10.

A 45°C, 10 MPa, le facteur de concentration le plus élevé que l'on puisse obtenir serait autour de 10 (c'est-à-dire autour de 50% d'acide acétique à l'extrait dépourvu de solvant) si l'on procédait au fractionnement dans un contacteur avec de très bonnes performances de transfert de matière. Cette valeur de facteur de concentration correspond à la limite théorique obtenue par construction graphique et indiquée plus haut.

Bien que, en configuration standard, on ne puisse pas obtenir de l'acide acétique pur, on pourrait envisager de mettre en place cette configuration de séparation comme étape de pré-concentration, avant une étape de purification.

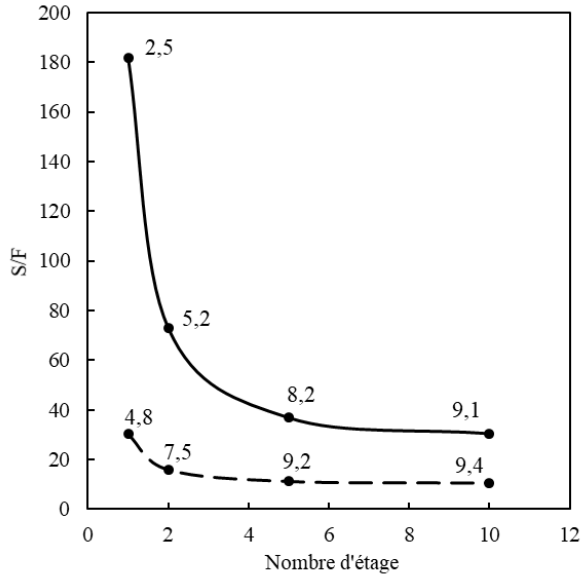


Figure 3. 18. Résultats de simulation à 45°C, 10 MPa. Valeurs des taux de solvant S/F en fonction du nombre d'étages pour différentes spécifications de taux de récupération à l'extrait. Ligne continue : taux de récupération de 90% et ligne pointillée : taux de récupération de 70%. Les valeurs reportées à côté des points sont celles des facteurs de concentration.

3.4.2. Influence de la pression

Les expériences à 40 et 45°C, avec un taux de solvant de 10, ont été réalisées à deux pressions différentes, 10 et 15 MPa (expériences 4 et 9 à 40°C et expériences 8 et 10 à 45°C dans le Tableau 3. 5). La pression du procédé a été choisie en accord avec les limites du dispositif expérimental mais aussi parce que les trop hautes pressions ne sont pas envisageables si on veut garder une différence de masse volumique des deux phases suffisante autour de 150 kg/m^3 (voir chapitre 1) entre les deux phases pour assurer leur séparation mécanique. Les résultats expérimentaux (Tableau 3. 5) montrent une amélioration du facteur de concentration et du taux de récupération de l'acide quand la pression est augmentée pour les deux températures étudiées.

Dans la gamme des conditions opératoires étudiées ici, les meilleurs résultats en termes de taux de récupération ont été obtenus à 45°C, 15 MPa (expérience 10, Tableau 3. 5) avec un taux de récupération de 33% (comparé à un taux de 17% à 10 MPa). Ce taux de récupération est obtenu avec un facteur de concentration amélioré de 5 à 8 (la fraction massique en acide à l'extrait dépourvu de solvant augmente de 26,52% à 39,65%). Ce résultat est lié à l'augmentation du coefficient de partage de l'acide acétique avec la pression.

Les valeurs obtenues par simulation avec 1 étage théorique sont supérieures aux valeurs expérimentales mais la tendance est reproduite par la simulation. A 45°C et 10 MPa, la simulation d'un contacteur à 1 étage théorique prédit un facteur de concentration de 8,32 avec un taux de récupération de 25,3%. Quand la pression augmente de 10 à 15 MPa, la simulation prédit une augmentation significative du taux de récupération de l'acide à l'extrait (53,1%) et une légère augmentation de la fraction massique en acide à l'extrait (de 40% à 50%). Les conclusions sont identiques à 40°C et 10 MPa.

L'influence de pressions plus élevées, jusqu'à 30 MPa, a été étudiée, par simulation uniquement, pour une température de 45°C. A 30 MPa, le taux de récupération de l'acide à l'extrait dépourvu de solvant augmente jusqu'à 70% et la fraction massique augmente de 41% à 10 MPa à 50% à 15 MPa, pression à partir de laquelle on observe un plateau. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 1, dans le cas de systèmes aqueux, la différence de masse volumique devient trop faible pour une décantation aisée des phases lorsque la pression est supérieure ou égale à 30 MPa [26], [24]. En effet, à 30 MPa 45°C, par exemple, la différence de masse volumique entre le CO_2 et l'eau est autour de 110 kg/m^3, ce qui est trop faible.

3.4.3. Influence de la température

La température a été variée de 40°C à 60°C à 10 MPa (Tableau 3. 5, expériences 4 et 11). Cette variation de température a engendré une diminution du facteur de concentration de 6 à 2. En effet, l'extrait dépourvu de solvant est moins concentré en acide lorsque la température augmente (10,3% à 60°C comparé à 30,5% à 40°C). Le taux de récupération a lui aussi diminué de 20,5% à 40°C à 14,0% à 60°C ce qui signifie que, à 10 MPa, une augmentation de la température n'est pas favorable vis-à-vis du coefficient de partage de l'acide.

Des tendances similaires ont été obtenues par simulation, où le facteur de concentration est divisé par 2 (fraction massique en acide à l'extrait de 48% à 40°C à 26% à 60°C). Le taux de récupération est aussi divisé par 2 (de 35% à 13%).

En effet, quand la température augmente de 40°C à 60°C à 10 MPa, la configuration du diagramme ternaire change d'un Type I à un Type II ce qui signifie qu'une solubilité limite de l'acide dans le CO_2 supercritique apparaît à 60°C alors qu'à 40°C, l'acide et le CO_2 sont totalement miscibles.

Conclusion

Nous avons vu que la simulation avec un modèle d'équilibre ne peut apporter que des informations sur les tendances car notre dispositif est équivalent à moins d'1 étage théorique. La seconde partie de ce chapitre traite donc de la comparaison entre les points expérimentaux et la simulation avec un modèle de non-équilibre.

3.5. Simulation du procédé avec un modèle de non-équilibre et comparaison avec les résultats expérimentaux

Pour simuler plus précisément la colonne de fractionnement, nous avons utilisé un modèle dit de non-équilibre ou modèle de transfert (implémenté avec le logiciel Matlab®). Ce programme a été réalisé en 2015 au sein du Laboratoire de Génie Chimique lors du post doctorat de Nicolás Gañán et a donné lieu à publication [90].

La Figure 3. 19 représente schématiquement la colonne de fractionnement avec les différents courants entrant et sortant de la colonne ainsi qu'un élément différentiel de hauteur dz représenté par un modèle de transfert de matière à l'interface fluide (F)-liquide (L).

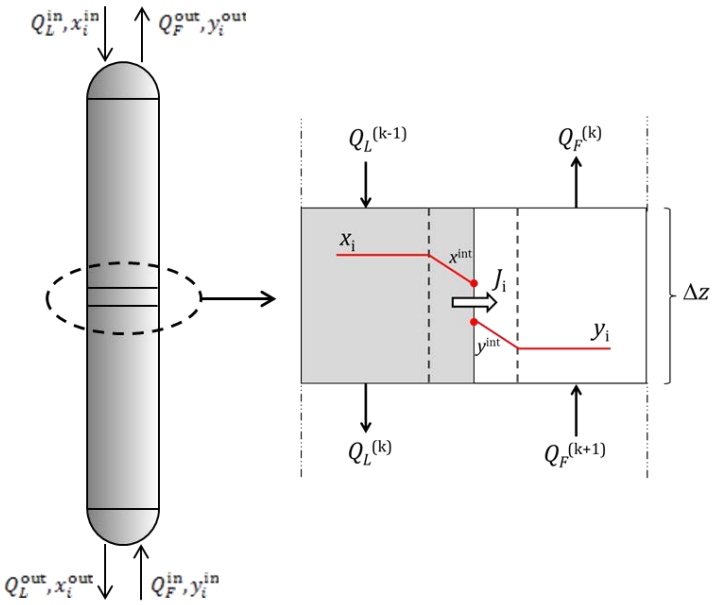


Figure 3. 19. Représentation schématique de la colonne d'extraction et de l'approche du modèle de non-équilibre [90]

3.5.1. Formulation du modèle

Le modèle repose sur un certain nombre d'hypothèses détaillées ci-dessous :

- La colonne est considérée comme isotherme c'est-à-dire que les effets thermiques ne sont pas considérés dans le programme.
- Le transfert de matière est décrit par le modèle de la double résistance caractérisé par des coefficients de transfert de matière dans chaque phase comme on peut le voir sur la Figure 3. 19. L'interface est considérée à l'équilibre thermodynamique.
- Le débit de liquide et le débit de solvant sont considérés comme constants tout au long de la colonne, ce qui restreint l'utilisation de ce modèle à de faibles flux de soluté transférés.
- La dispersion axiale dans chaque phase n'est pas prise en compte. En effet, ce phénomène est probablement négligeable au vu de la valeur élevée du ratio hauteur /diamètre de la colonne et du ratio diamètre/dimension caractéristique du garnissage.
- Le liquide s'écoule en film descendant sur la surface du garnissage, à contre-courant d'une phase fluide continue ascendante (voir chapitre 1, paragraphe 1.3.2.5).

3.5.1.1. Equations du modèle

Le modèle mathématique repose sur un ensemble d'équations différentielles traduisant les bilans de masse dynamiques de chaque composant dans chaque phase, couplés à un ensemble d'équations algébriques et corrélations prenant en compte l'équilibre entre phases et

les phénomènes de transfert de matière. Les équations de bilan de matière pour chaque constituant *i* transférant d'une phase à l'autre au sein d'un volume différentiel, Sdz, sont données par les équations 3.7 et 3.8.

$$\frac{\partial(\varepsilon h_L \rho_L x_i)}{\partial t} = -\frac{1}{S}\frac{\partial(Q_L x_i)}{\partial z} - a_{eff} J_i \qquad \textit{pour i=1.. NC (phase liquide)} \qquad 3.7$$

$$\frac{\partial[\varepsilon(1-h_L)\rho_F y_i]}{\partial t} = -\frac{1}{S}\frac{\partial(Q_F y_i)}{\partial z} + a_{eff} J_i \qquad \textit{pour i=1.. NC (phase supercritique)} \qquad 3.8$$

où S est la section de la colonne, ε la fraction de vide du garnissage, h_L la fraction volumétrique de liquide (rétention), a_{eff} l'aire interfaciale effective par unité de volume de garnissage, J_i est la densité de flux de chaque espèce, NC le nombre de constituant (NC=3 avec (1) acide acétique (2) eau (3) CO_2), Q_L et Q_F sont les débits massiques de solution aqueuse et fluide respectivement et x_i et y_i les fractions massiques des constituants dans la phase liquide et fluide respectivement.

Dans l'approche de la double résistance, les flux de matière à l'interface (de l'eau et de l'acide de la phase liquide vers la phase fluide et du CO_2 de la phase fluide vers la phase liquide) sont exprimés en terme de coefficients de transfert dans le film selon l'équation 3.9 :

$$J_i = k_{F,i}\rho_F\left(y_i^{int} - y_i\right) = -k_{L,i}\rho_L\left(x_i^{int} - x_i\right) \qquad 3.9$$

Les fractions massiques en acide acétique de part et d'autre de l'interface x^{int} et y^{int}, considérés à l'équilibre thermodynamique, sont déterminées en résolvant simultanément la continuité des flux à l'interface et l'équilibre thermodynamique.

La masse volumique élevée du CO_2 à l'état supercritique implique un comportement hydrodynamique intermédiaire entre un contact gaz/liquide et un contact liquide/liquide. Actuellement, on ne sait pas trancher entre les deux types de comportements (voir chapitre 1) et dans ce modèle il a été arbitrairement choisi de considérer un comportement hydrodynamique comparable à celui d'un contact gaz/liquide, c'est-à-dire que nous considérons qu'un film de liquide s'écoule à la surface du garnissage. Les coefficients de transfert des 3 constituants ont été calculés à partir des corrélations de Onda [175] conventionnellement utilisées en transfert gaz-liquide dans les colonnes à garnissage. Cependant, pour adapter les corrélations de Onda au cas d'un système à haute pression, nous avons décidé d'ajouter un coefficient ajustable α. Ce coefficient sera identifié à partir des résultats expérimentaux.

$$k_{1,F} = \alpha\left[5{,}23 \times \left(a_p d_p\right)^{-2} Re_F^{0.7} Sc_F^{0.33}\left(\frac{D_{13}}{d_p}\right)\right] \qquad 3.10$$

$$k_{1,L} = \alpha \left[0{,}0051 \times \left(a_p d_p\right)^{0.4} Re_L^{0.66} Sc_L^{-0.5} \left(\frac{\mu_L g}{\rho_L}\right)^{0.33} \right] \quad 3.\ 11$$

Dans les équations 3.10 et 3.11, a_p et d_p sont la surface spécifique et la dimension caractéristique du garnissage respectivement, D_{13} est le coefficient de diffusivité binaire de l'acide acétique dans le CO_2, *Re* et *Sc* sont le nombre de Reynolds et de Schmidt respectivement.

Le nombre de Reynolds pour la phase liquide est calculé en fonction de l'aire interfaciale effective selon l'équation 3.12 :

$$Re_L = \frac{Q_L}{Sa_{eff}\mu_L} \quad 3.\ 12$$

L'aire interfaciale effective est considérée équivalente à la fraction mouillée du garnissage, estimée par la corrélation de Onda suivant l'équation 3.13 :

$$\frac{a_{eff}}{a_p} = 1 - exp\left[-1.45 \left(\frac{\sigma_c}{\sigma_L}\right)^{0.75} \left(a_p d_p\right)^{0.35} Ga_L^{0.05} We_L^{0.2} \right] \quad 3.\ 13$$

où σ_c est la tension de surface 'critique' du garnissage (qui dépend du matériau) et σ_L la tension de surface du liquide. Ga_L et We_L sont le nombre de Galilée et de Weber pour la phase liquide.

La rétention de liquide (h_L) a été estimée avec les corrélations standards pour les colonnes à garnissage suivant l'équation 3.14 :

$$h_L = 1.295\left(a_p d_p\right) Ga_L^{-0.44} Re_L^{0.676} \quad 3.\ 14$$

3.5.1.2. Modèle thermodynamique

Ce modèle nécessite le calcul de l'équilibre thermodynamique à l'interface. L'équilibre est calculé en faisant appel à *Simulis Thermodynamics*, décrit dans le chapitre 2. Nous avons utilisé les deux modèles thermodynamiques proposés dans le chapitre 2 pour décrire cet équilibre mais pour des raisons de clarté nous ne présenterons que les résultats obtenus avec le modèle SRK. Notons que les résultats obtenus avec le modèle SAFT (voir Annexe VII) indiquent les mêmes tendances que ceux obtenus avec SRK.

3.5.1.3. Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques telles que la masse volumique ou la viscosité sont considérées constantes tout au long de la colonne et égales à celles du CO_2 pur dans la phase fluide et à celles de l'eau pure dans la phase liquide, aux conditions de température et de

pression de travail. Les effets de changement de concentration des solutés et de changement de composition le long de la colonne sont négligés.

Pour la masse volumique de la phase liquide, les résultats expérimentaux de Hebach *et al.* [176] indiquent que la masse volumique de l'eau saturée en CO_2, dans la gamme de conditions opératoires étudiée dans cette étude, ne diffère que de 1% comparée à la masse volumique de l'eau pure dans les mêmes conditions.

Par rapport à la phase fluide, il n'y a pas, à notre connaissance, de données de masse volumique pour le système CO_2 + eau ou CO_2 + acide acétique à haute pression. Cependant, comme référence, les données de masse volumique du système CO_2 + éthanol à des conditions proches des conditions critiques et supercritiques (45°C et 55°C, 7-9 MPa) indiquent que la différence avec la masse volumique du CO_2 pur est autour de 12% [177].

La viscosité de la phase supercritique et de la phase liquide sont considérées comme étant égales à celle du CO_2 pur et de l'eau pure respectivement. Gañán *et al.* [90] ont procédé à des calculs de viscosité pour la phase supercritique et la phase liquide avec de l'isopropanol et sont parvenus à cette conclusion.

Enfin, nous allons détailler le choix de la valeur de la tension de surface de la phase liquide. Il convient tout d'abord de décrire comment Gañán *et al.* [90] ont développé le calcul de la tension de surface, paramètre clé qui conditionne la valeur de fraction de garnissage mouillée et donc la surface de transfert fluide-liquide. A noter qu'aucune donnée expérimentale n'était disponible dans la littérature sur la tension de surface d'une solution d'isopropanol sous pression de CO_2 mais les auteurs avaient accès à la tension de surface de l'eau pure sous pression de CO_2 et du système eau-isopropanol sous pression de CO_2 à 2 concentrations en isopropanol différentes [178]. Grâce à la méthode de Tamura et al. [179], la tension de surface de l'alimentation liquide a pu être estimée ainsi que la tension de surface de l'isopropanol sous pression de CO_2 (qui a été utilisée comme paramètre ajustable pour que les calculs par la méthode de Tamura correspondent au mieux avec les points expérimentaux trouvés dans la littérature).

Ces points expérimentaux n'étant pas disponibles dans notre cas. Nous avons donc fait l'hypothèse que la tension de surface de l'alimentation contenant 5% massique d'acide acétique dans l'eau était égale à la tension de surface de l'eau pure sous pression de CO_2.

Pour valider cette hypothèse et voir l'influence de la tension de surface du mélange sur les résultats, nous avons fait varier la tension de surface de l'alimentation entre 10 dyn/cm (valeur hypothétique de la tension de surface de l'acide, déduite du cas d'étude sur l'isopropanol) et 30 dyn/cm (valeur de la tension de surface de l'eau pure [178]) sur une simulation (313K, 10 MPa, S/F=10).

On peut observer sur la Figure 3. 20 que la fraction de garnissage mouillé est divisée par 2 lorsqu'on passe d'une tension de surface de l'alimentation de 10 dyn/cm à une tension de surface de 30 dyn/cm. Cependant, l'influence sur les résultats de simulation en termes de fraction massique en acide acétique à l'extrait et de taux de récupération est faible.

Nous faisons donc le choix arbitraire de considérer la tension de surface de la phase liquide équivalente à la tension de surface de l'eau pure.

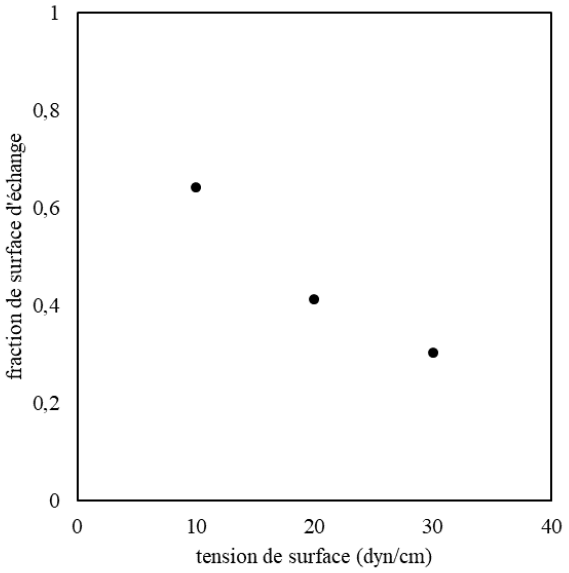


Figure 3. 20. Fraction de surface d'échange en fonction de la tension de surface (dyn/cm) choisie pour l'alimentation à 313K, 10 MPa, S/F=10, α=0,05 (détaillé dans le paragraphe 3.5.3.1)

Enfin, les coefficients de diffusion de l'acide acétique et de l'eau dans la phase fluide (D_{13} et D_{23}) et ceux de l'acide acétique et du CO_2 dans la phase liquide (D_{12} et D_{32}) sont estimés grâce à la méthode conventionnelle de Wilke et Chang [180].

Les valeurs des différentes grandeurs du modèle décrites ci-dessus sont renseignées à titre indicatif dans le Tableau 3. 6.

Tableau 3. 6. Grandeurs du modèle de transfert à 40°C, 10 MPa

Grandeurs	*Valeurs*	
Nombre de Reynolds phase liquide Re_L	2,84	
Nombre de Galilée phase liquide Ga_L	7,27	
Nombre de Weber phase liquide We_L	$3{,}65.10^{-5}$	Méthode
Coefficient de diffusion de l'eau dans le CO_2 D_{23}	$5{,}4.10^{-8}$ m²/s	Wilke et Chang [180]
Coefficient de diffusion de l'acide dans l'eau D_{12}	$2{,}1.10^{-9}$ m²/s	
Coefficient de diffusion de l'acide dans le CO_2 D_{13}	$2{,}7.10^{-8}$ m²/s	
Coefficient de diffusion du CO_2 dans l'eau D_{32}	$1{,}0.10^{-9}$ m²/s	
Rétention de liquide h_L	0,05	Otake et Okada [181]
Aire interfaciale effective par unité de volume de garnissage a_{eff}	721 m²/m³	Onda [175]

3.5.2. Résolution numérique

Le modèle a été implémenté dans le logiciel Matlab®. Les équations différentielles de bilan matière ont été résolues en utilisant la méthode de discrétisation des différences finies basée sur une grille de N nœuds. Le premier et le dernier nœud reçoivent les conditions aux limites fréquemment rencontrées suivantes (i) à l'entrée : débit et composition constants (ii) en sortie : gradient nul pour toutes les quantités.

Un schéma décentré avant (*upwind*) du second ordre est utilisé pour les nœuds internes (k=3, … N-1) ainsi que pour les conditions limites de Neumann au nœud N selon l'équation 3.15 :

$$\left.\frac{\partial(Q_L x_i)}{\partial z}\right|_k = \frac{3(Q_L x_i)_k - 4(Q_L x_i)_{k-1} + (Q_L x_i)_{k-2}}{2\Delta z} + O(\Delta z^2) \qquad 3.\ 15$$

Un schéma centré à l'ordre 2 est utilisé pour le second nœud (k=2) selon l'équation 3.16 :

$$\left.\frac{\partial(Q_L x_i)}{\partial z}\right|_k = \frac{(Q_L x_i)_{k+1} - (Q_L x_i)_{k-1}}{2\Delta z} + O(\Delta z^2) \qquad 3.\ 16$$

Un jeu de 6 équations différentielles partielles (3 constituants et 2 phases) est transformé en un jeu de 6N équations différentielles ordinaires. Le système résultant de ces équations différentielles ordinaires et des équations algébriques sont intégrées dans le temps à l'aide de la

méthode de Runge-Kutta d'ordre 4 (RK4). Pour chaque jeu de conditions opératoires, le pas de temps est ajusté automatiquement afin de répondre au critère de stabilité.

En général, les concentrations et les débits partiels et totaux sont fonction du temps et de la localisation le long de la colonne. Quand la solution à purifier est concentrée, l'extraction du soluté par le CO_2 supercritique peut modifier de manière significative le débit de liquide (et les propriétés associées). De même, la dissolution du CO_2 dans la phase liquide peut être importante dans certains cas et par conséquent le débit de fluide va être réduit. Cependant, comme nous l'avons mentionné précédemment, nous avons considéré dans cette étude des alimentations diluées donc il est acceptable de considérer que les débits et la rétention de liquide sont pratiquement constants le long de la colonne.

Finalement, la résolution des équations de bilans matière est simplifiée : à chaque pas de temps, ces équations sont résolues en considérant la rétention de liquide h_L, Q_L et Q_F (débit de liquide et débit de fluide) constants le long de la colonne. Seul le profil de composition initial de chaque phase est nécessaire comme condition initiale. Cette hypothèse est valable tant que le flux de masse à travers l'interface est faible par rapport au débit massique de chaque phase.

Ceci constitue clairement une limitation de cette approche de modélisation qui n'est valable que pour les mélanges dilués, mais correspond à notre étude de récupération d'acides carboxyliques dilués.

La résolution de cet ensemble d'équations nécessite le calcul des concentrations à l'équilibre à l'interface pour chaque nœud à chaque pas de temps. Mettre en œuvre ces calculs d'équilibre thermodynamique en utilisant *Simulis Thermodynamics* a engendré des temps de calculs très longs en raison de nombreux appels à une procédure externe (c'est-à-dire au logiciel *Simulis Thermodynamics*). Pour améliorer l'efficacité de calcul de ce simulateur dynamique, les données d'équilibre ternaire ont été préalablement calculées pour une large gamme de compositions, à la température et à la pression de fonctionnement, et stockées comme un ensemble de fonctions d'interpolation *spline cubique*.

La structure détaillée du programme est présentée en Annexe VI.

3.5.3. Résultats et discussion

La simulation de la colonne avec un modèle de non-équilibre a été comparée aux résultats de la campagne expérimentale. Comme précédemment, nous allons analyser les

résultats en fonction du taux de solvant, de la température et de la pression et nous allons également discuter l'influence du paramètre ajustable α (présenté dans le paragraphe 3.5.3.1).

Pour rappel, les résultats présentés sont ceux simulés avec le modèle de non-équilibre et le modèle thermodynamique SRK pour déterminer l'équilibre liquide/vapeur à l'interface, les résultats obtenus avec le modèle thermodynamique SAFT sont présentés en Annexe VII. L'utilisation du modèle thermodynamique SAFT a été rendue possible du fait que les données d'équilibre ont été préalablement calculées à la température et à la pression de fonctionnement et sauvegardées comme un ensemble de fonctions d'interpolation *spline cubique* comme nous venons de le détailler.

L'ensemble des résultats expérimentaux sont comparés aux résultats de simulation au sein du Tableau 3. 7.

Tableau 3. 7. Résultats expérimentaux de l'extraction supercritique de l'acide acétique comparés aux résultats obtenus par simulation avec modèle de non-équilibre

	Conditions opératoires			*Résultats expérimentaux au raffinat*		*Résultats expérimentaux à l'extrait*			*Résultats de simulation au raffinat*		*Résultats de simulation à l'extrait*		
Exp	P (MPa)	T (°C)	S/F	x_R (%mass dépourvu de solvant)	$\tau_{raffinat}$ (%) (bilan matière)	x_E (%mass dépourvu de solvant)	$\tau_{extrait}$ (%) (bilan matière)	**Facteur de concentration**	x_R (%mass)	$\tau_{raffinat}$ (%)	x_E (%mass)	$\tau_{extrait}$ (%)	**Facteur de concentration**
1	10	40	4,2	5,00±0,21	96,2	31,25±2,19	4,2	**6,03**	4,51	89,24	49,91	10,75	**9,98**
2	10	40	5,8	4,61±0,21	86,4	32,58±2,19	13,6	**6,24**	4,39	86,52	48,62	13,36	**9,72**
3	10	40	6,6	4,54±0,21	84,7	25,81±2,19	15,3	**4,97**	4,38	86,24	47,20	14,04	**9,44**
4	10	40	10,1	4,27±0,21	79,5	30,45±2,19	20,5	**5,88**	4,15	81,36	45,83	18,63	**9,17**
5	10	40	11,6	3,96±0,21	73,2	33,44±2,19	26,8	**6,45**	4,10	80,15	44,43	19,84	**8,89**
6	10	45	4,2	4,70±0,21	91,3	25,13±2,19	8,7	**4,97**	4,65	92,20	41,99	8,04	**8,40**
7	10	45	6,3	4,41±0,21	83,7	20,88±2,19	16,3	**4,13**	4,53	89,46	40,13	10,53	**8,03**
8	10	45	10,1	4,36±0,21	83,4	26,52±2,19	16,6	**5,24**	4,37	85,82	37,81	14,19	**7,56**
9	15	40	9,3	3,67±0,21	69,2	41,12±2,19	30,8	**8,06**	3,67	71,48	52,65	28,51	**10,53**
10	15	45	10,1	3,52±0,21	66,6	39,65±2,19	33,4	**7,84**	3,63	70,51	50,00	29,48	**10,00**
11	10	60	9,7	4,80±0,21	86,0	10,27±2,19	14,0	**1,98**	4,67	91,70	22,88	8,29	**4,58**

3.5.3.1. Détermination du paramètre α

Avant d'étudier l'influence du taux de solvant, de la température et de la pression, il a été nécessaire d'ajuster, grâce aux résultats expérimentaux, le paramètre α (équations 3.10 et 3.11). Pour rappel, ce coefficient ajustable est utilisé pour modifier l'équation de Onda qui est d'ordinaire utilisable pour un système gaz-liquide et l'adapter à notre système fluide supercritique-liquide.

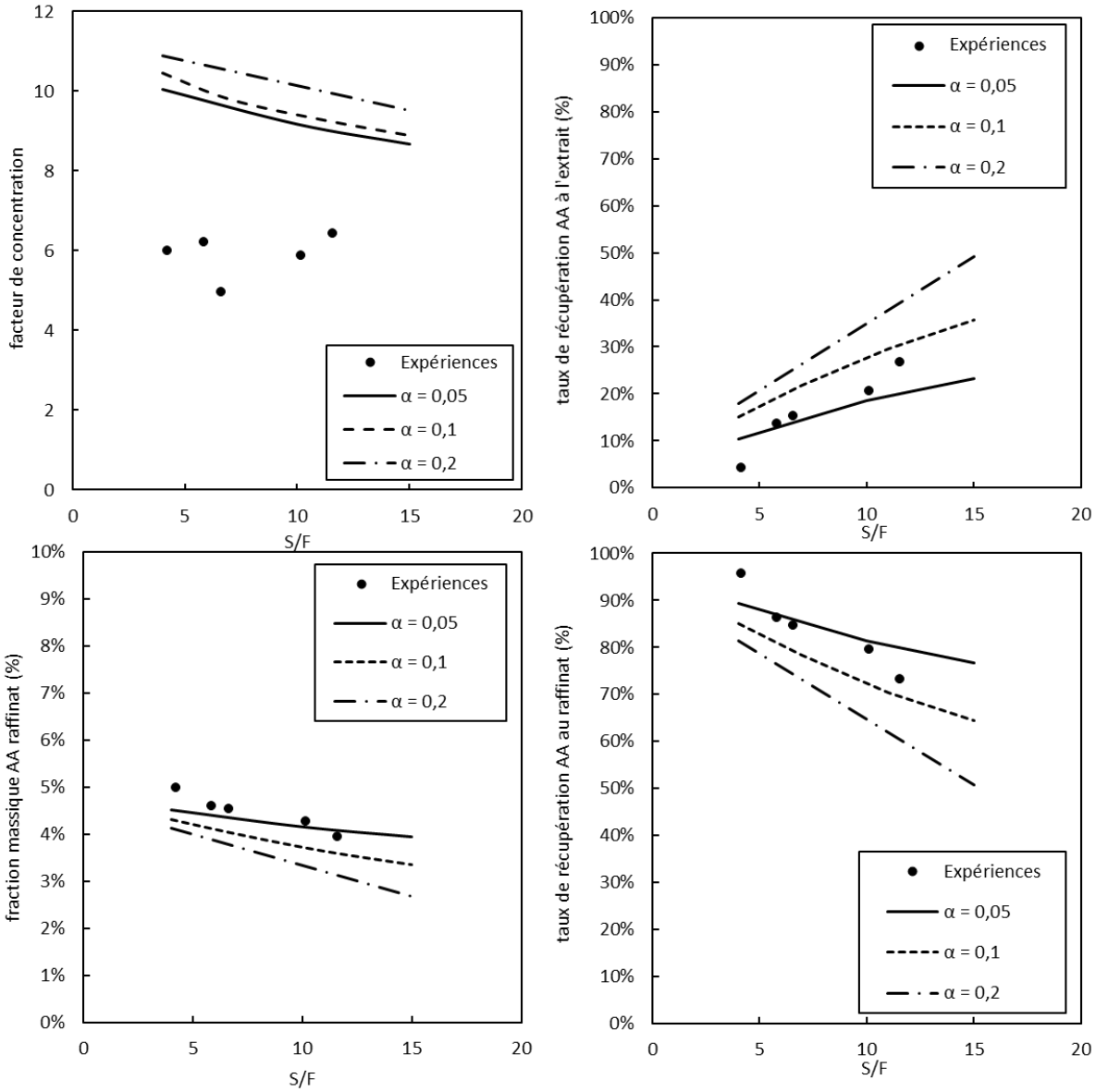


Figure 3. 21. Comparaison entre expérimentations n°1 à 5 (●) et simulation avec modèle SRK-PSRK-UNIQUAC pour différents coefficients α. Influence du taux de solvant sur le facteur de concentration, les taux de récupération à l'extrait et au raffinat et la fraction massique en acide au raffinat à 40°C, 10 MPa

La Figure 3. 21 considère la comparaison entre les points expérimentaux et la simulation avec le modèle de non-équilibre pour différents taux de solvant à 10 MPa et 40°C. Les simulations ont été réalisées en modifiant manuellement le paramètre α. On remarque que les taux de

récupération en acide à l'extrait et au raffinat ainsi que la fraction massique en acide au raffinat sont assez bien représentés par la simulation, notamment avec la plus petite valeur de paramètre α=0,05 mais le facteur de concentration est largement surestimé par la simulation (pour tous les α étudiés). Ainsi, dans le suite des simulations, le paramètre α=0,05 a été choisi pour ce modèle pour une meilleure représentation des points expérimentaux.

3.5.3.2. Influence du taux de solvant

L'influence du taux de solvant (S/F) peut être évaluée à partir des expériences 1 à 5 à 40°C, 10 MPa et des expériences 6 à 8 à 45°C, 10 MPa, Tableau 3. 7.

Quand le taux de solvant est augmenté de 4,2 à 11,6, la simulation (Tableau 3. 7) nous indique que le taux de récupération en acide augmente avec l'augmentation du taux de solvant (même conclusion faite précédemment avec la simulation avec modèle d'équilibre). Cependant, cette augmentation du taux de récupération à l'extrait est moins nette que celle obtenue expérimentalement.

Le facteur de concentration simulé (Figure 3. 22a), quant à lui, diminue de façon significative avec l'augmentation du taux de solvant contrairement au facteur de concentration expérimental qui semble constant. Le facteur de concentration simulé est toujours surestimé par rapport au facteur de concentration expérimental. Le taux de récupération de l'eau à l'extrait et par conséquent la fraction massique en eau à l'extrait augmentent avec l'augmentation du rapport S/F.

La Figure 3. 22 illustre ces propos et considère la comparaison entre les points expérimentaux et les résultats par simulation.

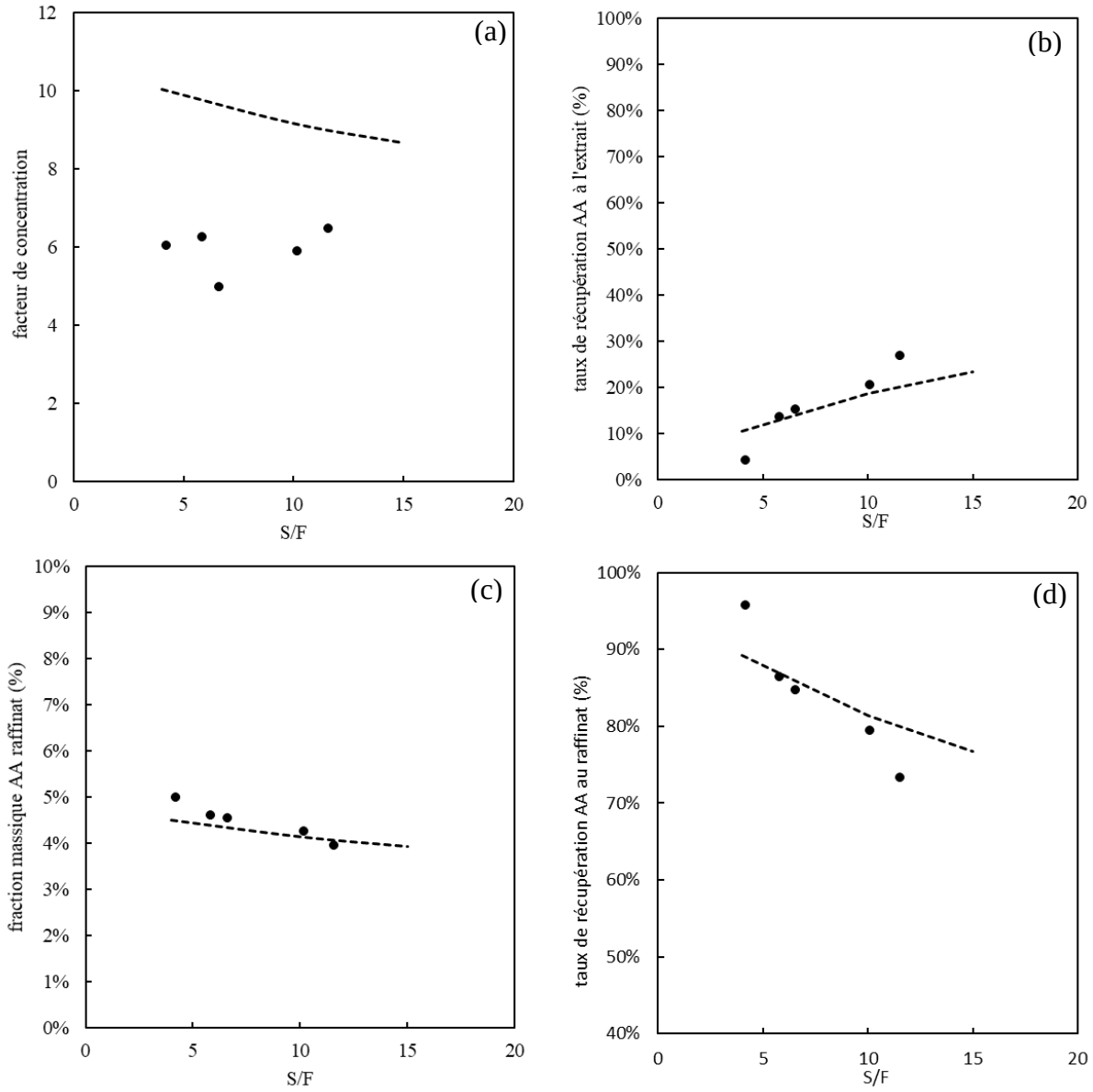


Figure 3. 22. Comparaison entre points expérimentaux n°1 à 5 (●) et modélisation avec SRK (α=0,05). Influence du taux de solvant sur le facteur de concentration, les taux de récupération à l'extrait et au raffinat et la fraction massique en acide au raffinat à 40°C, 10 MPa

On constate sur la Figure 3. 23 qui compare les résultats expérimentaux avec les résultats de simulation, avec les deux modèles étudiés dans ce chapitre, que la simulation avec le modèle de non-équilibre représente mieux le taux de récupération en acide à l'extrait à 40°C. A propos du facteur de concentration, surestimé par les deux approches de simulation (dû à l'utilisation du même modèle thermodynamique SRK), on peut constater qu'il est néanmoins plus en adéquation avec les résultats expérimentaux par la simulation avec le modèle de non-équilibre.

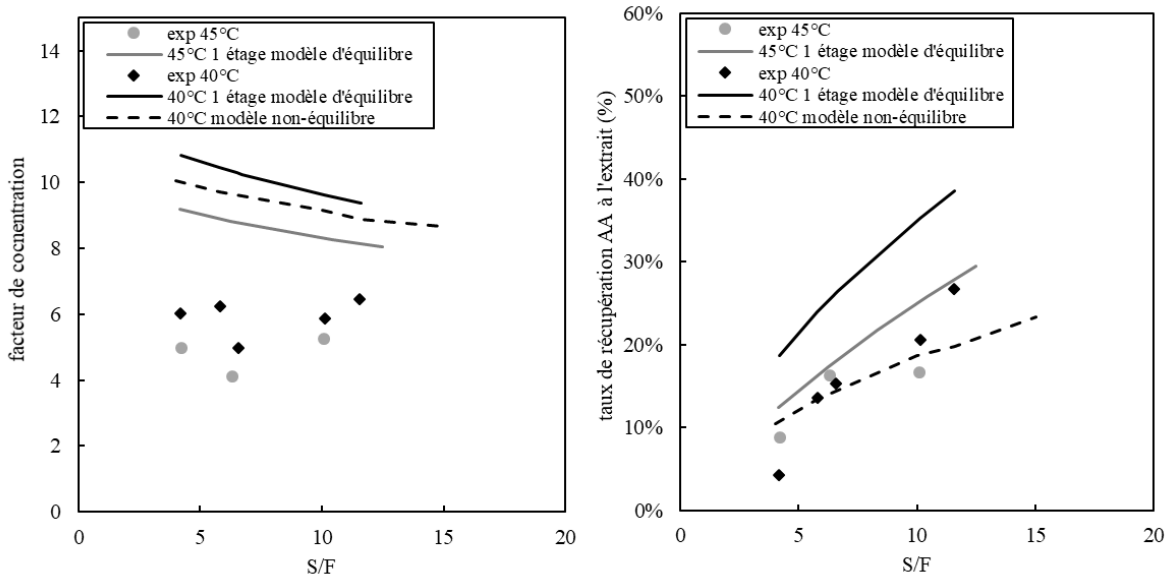


Figure 3. 23. Comparaison entre résultats expérimentaux et modèle d'équilibre (1 étage théorique) et modèle de non-équilibre (α = 0,05)

3.5.3.3. Influence de la température

Par simulation, si on augmente la température de 40°C à 60°C, on diminue le facteur de concentration de 6,3 à 3,4 (Tableau 3. 7). La tendance est donc identique à celle observée expérimentalement. Concernant le taux de récupération à l'extrait simulé, il est divisé par 2 approximativement lorsqu'on augmente la température de 40°C à 60°C pour le même S/F.

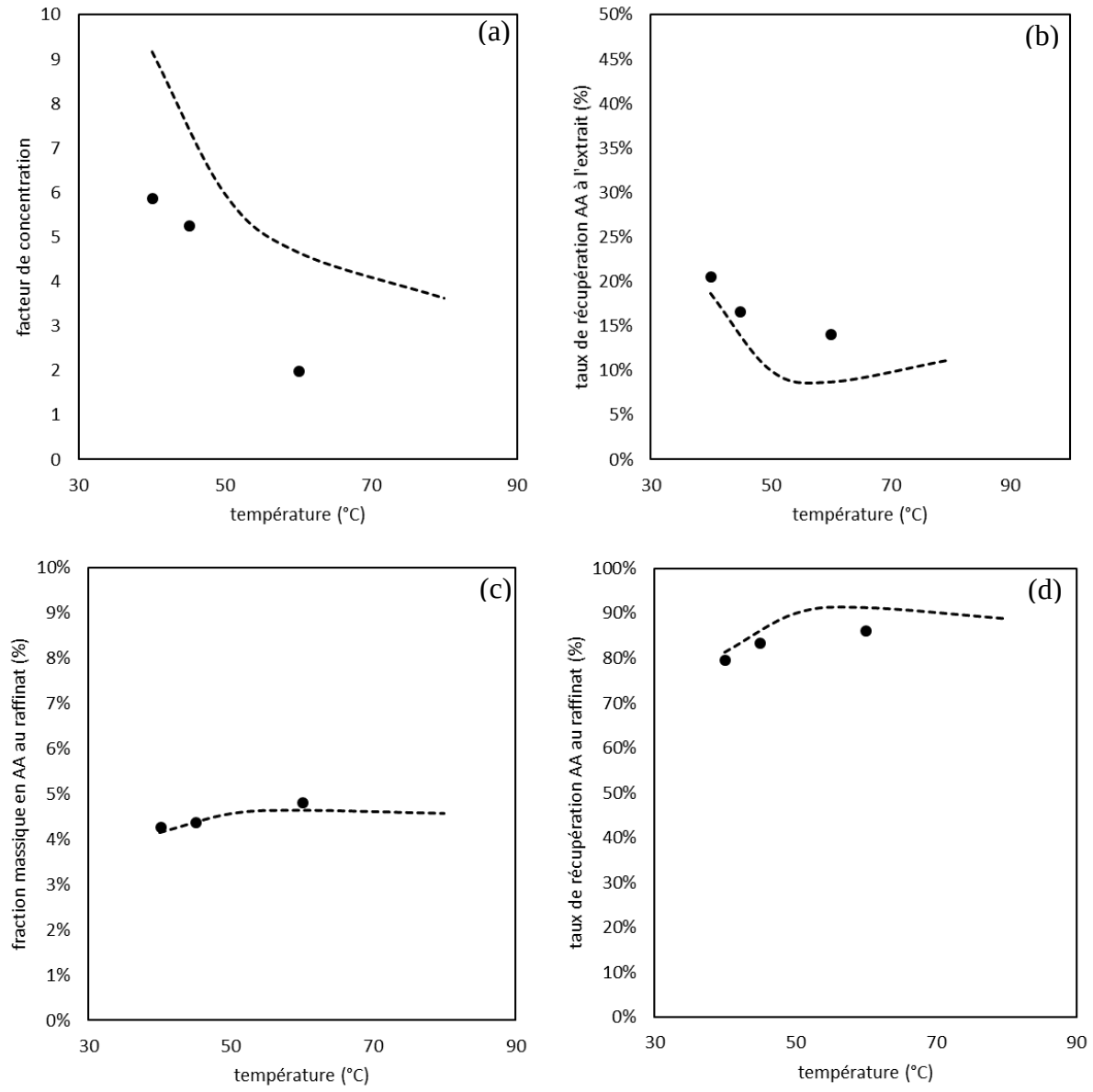


Figure 3. 24. Comparaison entre expérimentations n°4, 8 et 11 (●) et résultats obtenus par simulation avec modèle de non-équilibre. Influence de la température sur le facteur de concentration, les taux de récupération à l'extrait et au raffinat et la fraction massique en acide au raffinat à 10 MPa avec S/F≈10.

Si on observe la Figure 3. 24, comparant les résultats expérimentaux à ceux obtenus par simulation, on remarque que la simulation (effectuée sur une gamme de température plus large) avec le modèle de non-équilibre représente correctement les points expérimentaux avec des allures de courbes identiques.

On remarque une allure particulière des courbes du taux de récupération à l'extrait en fonction de la température (Figure 3. 24b) où le taux de récupération diminue avec l'augmentation de la température de 40°C à 56°C approximativement puis augmente à nouveau entre 57°C et 80°C.

La fraction massique en acide au raffinat (Figure 3. 24c) augmente avec l'augmentation de la température pour atteindre un palier vers 57°C et les points expérimentaux sont en bonne adéquation avec les résultats de simulation (de même pour le taux de récupération en acide au raffinat).

3.5.3.4. Influence de la pression

Nous avons déjà analysé l'influence de la pression sur les résultats expérimentaux en (paragraphe 3.4.2).

Concernant les résultats obtenus par simulation (Tableau 3. 7 et Figure 3. 25), les taux de récupération à l'extrait (Figure 3. 25b) et au raffinat (Figure 3. 25d) en acide et la fraction massique au raffinat (Figure 3. 25c) en acide sont très bien représentés par le modèle de non-équilibre. Cependant, on observe une différence importante quant au facteur de concentration (Figure 3. 25a).

Expérimentalement, on note bien une augmentation de la fraction massique en acide à l'extrait et par conséquent une augmentation du facteur de concentration lorsque la pression augmente. Cette augmentation est bien représentée par la simulation qui surestime cependant ce facteur de concentration (augmentation du facteur de concentration de 9,2 à 10 MPa, 40°C, S/F=10 à un facteur de concentration de 10,5 à 15 MPa, 40°C, S/F=10).

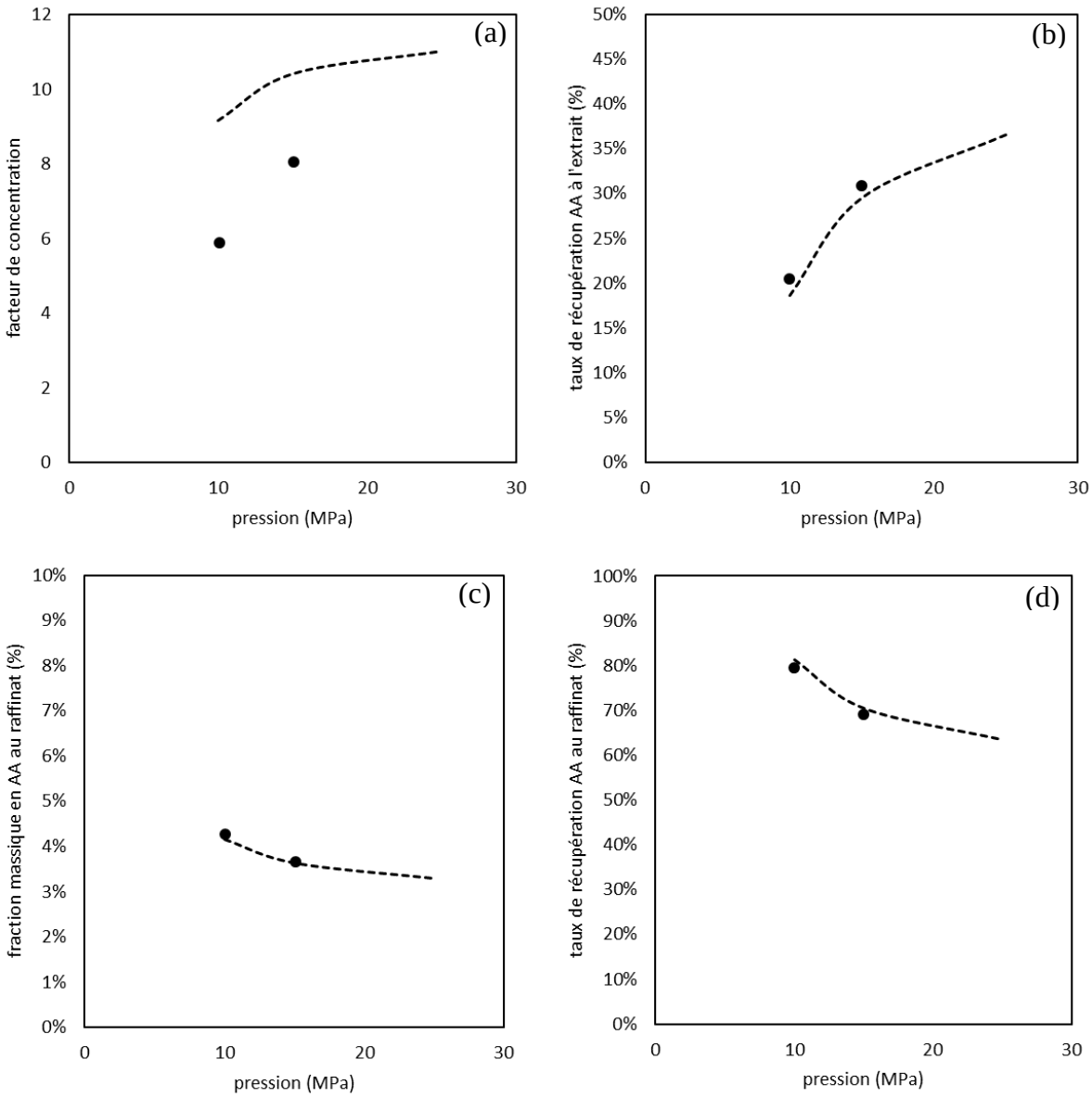


Figure 3. 25. Comparaison entre expérimentations n°4 et 9 (●) et résultats obtenus par simulation avec modèle de non-équilibre. Influence de la pression sur le facteur de concentration, les taux de récupérations à l'extrait et au raffinat et la fraction massique en acide au raffinat à 40°C avec S/F≈10.

Dans tous les cas, ces résultats expérimentaux et de simulation montrent que les performances de séparation sont faibles en termes de pureté à l'extrait (de facteur de concentration) et de taux de récupération de l'acide acétique à l'extrait.

Nous allons nous intéresser particulièrement au transfert de matière interphasique au travers des valeurs des différentes résistances au transfert dans chaque phase R_{AA}, calculées selon les équations 3.17 et 3.18 pour la phase fluide et liquide respectivement. Les résistances sont déduites des valeurs des coefficients de transfert obtenus avec les équations 3.10 et 3.11.

$$R_{AA,fluide} = \frac{1}{k_{AA,fluide} \times m_{AA}} \quad 3.17$$

$$R_{AA,liquide} = \frac{1}{k_{AA,liquide}} \quad 3.18$$

où m_{AA} représente le coefficient de partage de l'acide acétique

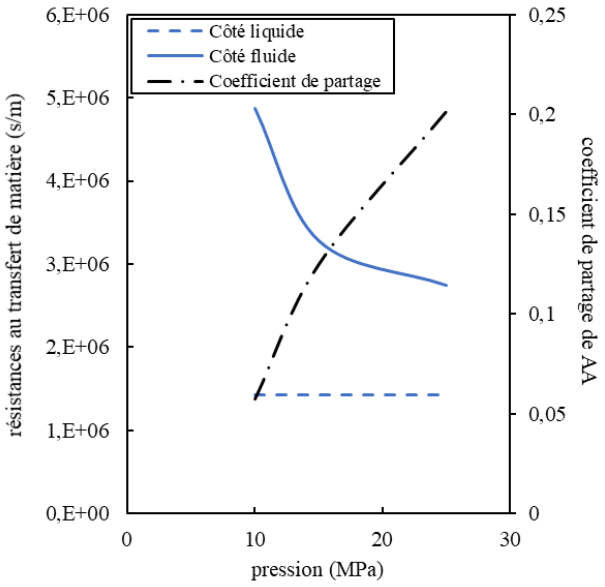


Figure 3. 26. Résistance au transfert de AA côté fluide et côté liquide et coefficient de partage de l'acide acétique en fonction de la pression (40°C, 10 MPa, S/F=10) avec modèle thermodynamique SRK avec α = 0,05 (paramètres déterminés paragraphe 3.5.3.1)

On observe sur la Figure 3. 26 que la résistance au transfert la plus élevée est côté fluide (CO_2 supercritique). La résistance au transfert côté liquide ($1.4.10^6$ s/m) est au minimum 2 fois plus faible que celle côté fluide (entre 3.10^6 et 5.10^6 s/m) et reste constante en fonction de la pression car les propriétés physico-chimiques (notamment la masse volumique, la viscosité) utilisées pour calculer $k_{L,AA}$ (équation 3.11) varient très peu avec la pression. La résistance au transfert côté fluide (équation 3.17) diminue avec l'augmentation de la pression principalement parce que le coefficient de partage augmente (de 0,05 à 10 MPa à 0,2 à 25 MPa). On retrouve également dans la littérature que lors d'opération liquide-fluide supercritique la résistance au transfert se situe du côté de la phase fluide [182].

Commentaire

Nous avons souligné dans le chapitre 2 que des différences sur des faibles fractions comme celle de l'acide ou de l'eau dans la phase CO_2 pouvaient, en fonction du modèle thermodynamique utilisé pour décrire l'équilibre thermodynamique, entraîner des différences sur la sélectivité ou le coefficient de partage et donc sur les résultats de simulation. Pour des

raisons de clarté, nous n'avons pas mis dans le corps du manuscrit les résultats de simulation avec modèle de non-équilibre avec le modèle SAFT pour décrire l'équilibre thermodynamique. Cependant, nous pouvons voir pour l'exemple de l'influence de la température (Figure 3. 27) que l'utilisation de ce modèle entraîne une meilleure représentation de nos points expérimentaux, particulièrement au niveau du facteur de concentration. L'influence du taux de solvant et de la pression par simulation avec modèle de non-équilibre avec le modèle SAFT sont présentées en Annexe VII.

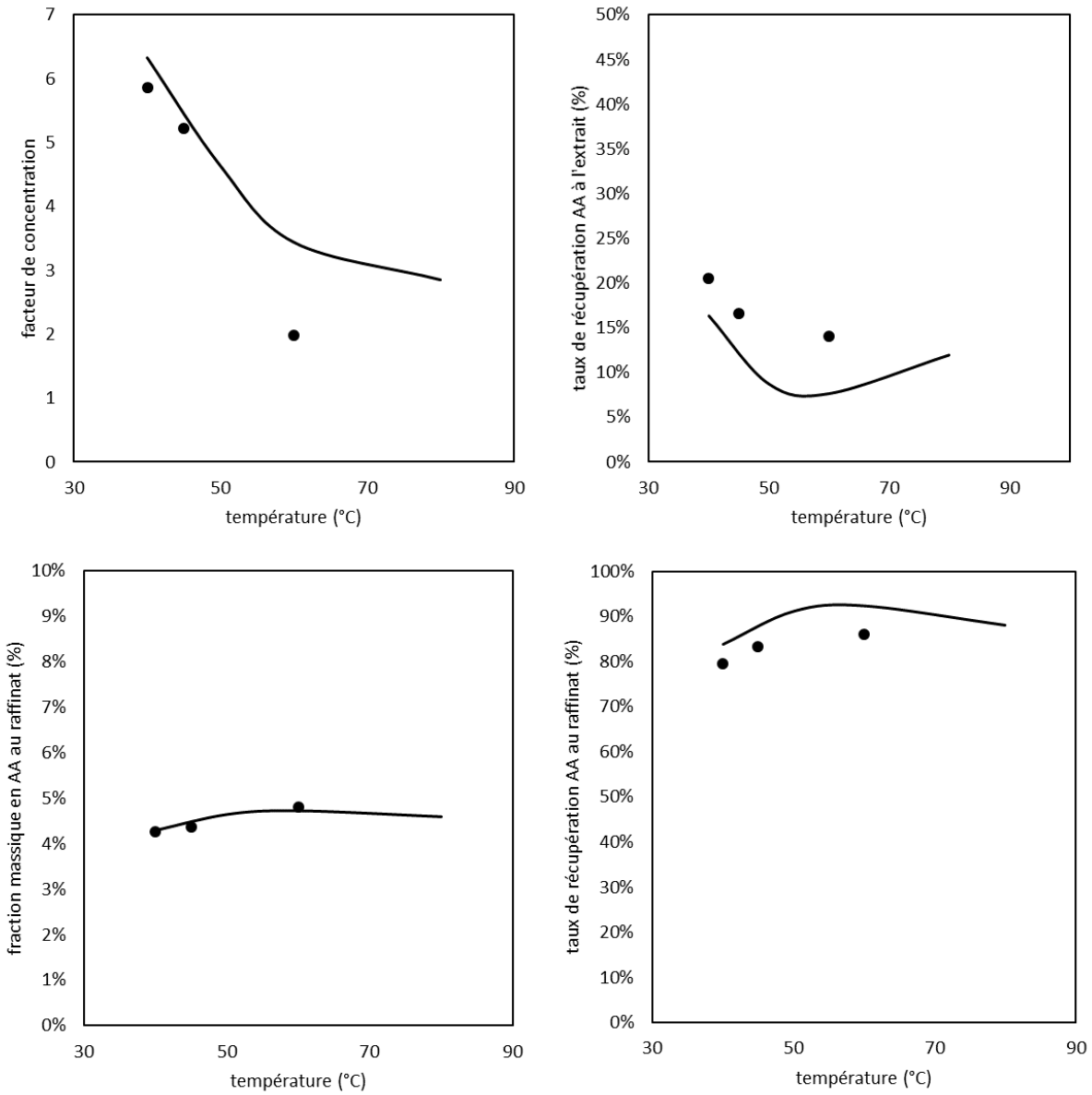


Figure 3. 27. Comparaison entre expérimentations n°4, 8 et 11 (●) et résultats obtenus par simulation avec SAFT. Influence de la température sur le facteur de concentration, les taux de récupération à l'extrait et au raffinat et la fraction massique en acide au raffinat à 10 MPa pour S/F≈10.

3.6. Conclusion

Pour conclure ce chapitre sur *la caractérisation des performances du dispositif expérimental en configuration simple*, nous avons étudié dans un premier temps l'aspect thermodynamique. Grâce à des tracés conventionnels d'extraction liquide-liquide, on peut connaître l'extrait limite atteignable (autour de 60% à 40°C, 10 MPa) en configuration standard, *i.e.,* sans reflux d'extrait. Egalement, cette étude thermodynamique indique que l'augmentation de la température est défavorable à la séparation, contrairement à l'augmentation de la pression, en accord avec l'étude du comportement thermodynamique du mélange ternaire présentée dans le chapitre précèdent.

Nous avons mené une campagne expérimentale sur une colonne à garnissage à contre-courant. Différentes températures, pressions et taux de solvant ont été testés en accord avec les limites du dispositif expérimental. Globalement, les meilleurs résultats expérimentaux ont été obtenus avec un taux de solvant maximal et avec la température la plus faible testée (40°C). L'augmentation de la pression améliore les performances de séparation. Des performances faibles étaient attendues compte tenu de l'étude thermodynamique réalisée dans le paragraphe 3.3. La température la plus faible de notre gamme opératoire et une pression élevée, dans la limite du raisonnable pour assurer l'écoulement gravitaire, sont préconisés. Quant au taux de solvant, il doit être choisi en fonction des objectifs de séparation en termes de pureté et de taux de récupération. Nous verrons dans le chapitre 5, qu'un taux de solvant élevé entraîne des coûts énergétiques importants, par conséquent ce taux de solvant doit aussi être choisi en considérant ce critère.

Nous avons, dans un premier temps, comparé les résultats expérimentaux à des résultats de simulation avec un modèle d'équilibre avec le logiciel *ProSim Plus*. Seules les tendances peuvent être représentées par ce modèle car notre dispositif équivaut à moins de 1 étage théorique.

Pour obtenir des résultats plus précis, nous avons, dans un second temps, comparé les résultats expérimentaux avec des résultats obtenus par simulation avec un modèle de non-équilibre, programme développé par Nicolás Gañán [90]. L'équilibre intervenant à l'interface des deux phases pris en compte dans le modèle de non-équilibre a été représenté par les deux modèles thermodynamiques étudiés dans le chapitre 2. Pour des raisons de clarté seule l'étude avec le modèle SRK est présentée dans le corps de ce manuscrit, l'étude avec le modèle SAFT est présentée en Annexe VII. Avec le modèle de non-équilibre, les tendances expérimentales et

obtenues par simulation sont en accord et nous avons constaté que la meilleure représentation était possible en utilisant le modèle SAFT pour prédire l'équilibre thermodynamique à l'interface. Ce modèle de non-équilibre permettrait de simuler d'autres conditions expérimentales et notamment pour des caractéristiques technologiques de contacteur différentes (hauteur de colonne, diamètre de colonne, garnissage) mais nous avons vu grâce aux diagrammes ternaires qu'une limitation thermodynamique était présente et qu'un facteur de concentration maximum de 12 pouvait être obtenu à 40°C, 10 MPa. Il serait donc inutile d'espérer franchir cette limitation en modifiant des paramètres tels que la hauteur de colonne ou les performances du garnissage et seule une modification de la configuration générale du système de séparation peut être envisagée pour améliorer les performances de cette séparation.

Globalement, d'un point de vue simulation, avec les deux approches (modèle d'équilibre et de non-équilibre), le facteur de concentration est surestimé par rapport au facteur de concentration expérimental mais les mêmes tendances sont obtenues.

Pour conclure sur cette configuration standard, elle peut être mise en place pour pré-concentrer l'acide acétique au vu des facteurs de concentration relativement faibles obtenus. Cette configuration pourra être mise en place de façon générale pour pré-concentrer ou pour concentrer un soluté présentant un coefficient de partage inférieur à 1 selon les conditions opératoires.

Les connaissances conventionnelles sur l'extraction liquide-liquide indiquent que la mise en place d'un reflux d'extrait pourrait lever cette limitation thermodynamique. Ce type de configuration, plus complexe à modéliser, notamment en raison des variations de débits dans les différentes zones de la colonne ne pourra cependant pas être simulé avec le modèle de non-équilibre. Pour étudier cette configuration, et évaluer si elle peut permettre d'atteindre de meilleures performances de séparation, nous nous sommes appuyés sur une simulation du procédé à l'aide d'une représentation par un modèle conventionnel d'étages théoriques. En effet, nous avons fait le choix d'utiliser une simulation avec un modèle d'équilibre pour simuler la colonne avec reflux car, pour évaluer les performances de séparation de cette configuration et estimer l'intérêt de la mise en place de cette configuration, ayant une limite thermodynamique à franchir, un modèle seulement basé sur la thermodynamique est très adapté.

Cette approche sera développée dans le chapitre 4.

Chapitre 4

Simulation du fractionnement supercritique avec reflux

4.1. Introduction

Les connaissances usuelles de l'opération d'extraction liquide-liquide nous indiquent que la mise en place d'un reflux d'extrait permet l'amélioration des performances de séparation en extraction liquide-liquide et donc, par extension, en fractionnement supercritique.

La mise en place de ce reflux d'extrait n'a pu être été étudiée que par simulation car nous n'avions pas la possibilité de mettre en place expérimentalement cette configuration. Le même logiciel commercial *ProSim Plus* avec le modèle thermodynamique SRK-PSRK-UNIQUAC a été utilisé pour les raisons évoquées en fin du chapitre 3, l'objectif étant d'évaluer l'impact de l'utilisation d'un reflux en comparaison de la configuration standard.

Ce chapitre est divisé en 3 parties. Dans un premier temps, nous allons établir sur le plan théorique, d'après l'étude des diagrammes ternaires, dans quelle mesure l'implémentation d'un reflux peut être bénéfique pour l'amélioration des performances de séparation. Nous allons considérer deux jeux de conditions opératoires tout au long de l'étude de la simulation du fractionnement supercritique avec reflux : (45°C et 10 MPa), conditions choisies car elles correspondent à un comportement de Type I et (80°C et 15 MPa), conditions correspondant à un comportement de Type II. Dans une seconde partie, nous allons décrire comment choisir le type de reflux d'extrait à mettre en place, *i.e*, soit un reflux interne, soit un reflux externe. Après le choix du type de reflux le mieux adapté à notre système, nous analyserons les résultats de simulation obtenus et nous optimiserons ces résultats grâce à un optimiseur disponible dans le logiciel *ProSim Plus*.

4.2. Analyse des diagrammes ternaires

Dans le cas de la configuration standard, nous avons pu déterminer, grâce à des tracés usuels de Génie Chimique (*cf.* chapitre 3), l'extrait en équilibre avec l'alimentation qui est

l'extrait le plus riche en soluté que l'on puisse atteindre en configuration standard (Figure 4. 1). Les méthodes graphiques issues des techniques d'extraction liquide-liquide, en utilisant des diagrammes ternaires notamment, sont des outils simples et efficaces pour évaluer l'intérêt de la mise en place d'un reflux (interne ou externe) et pour obtenir des estimations des conditions opératoires appropriées. En première approche, ces méthodes nous ont ainsi permis de déterminer un jeu de conditions de fonctionnement pouvant être utilisés comme paramètres d'entrée pour réaliser une simulation complète du procédé avec *ProSim Plus*.

La même alimentation que précédemment contenant 5% massique d'acide acétique dans de l'eau avec un débit de 0,48 kg/h est considérée.

Dans le cas d'un fonctionnement avec reflux, l'extrait le plus riche en acide que l'on peut obtenir lors d'un fractionnement est déduit graphiquement en traçant une droite reliant le point représentant le solvant pur (en bas à droite du diagramme ternaire) et la tangente à la courbe de miscibilité. Grâce à ce tracé, il est possible de déduire la composition de l'extrait dépourvu de solvant le plus riche en soluté qui puisse être obtenu par l'intersection avec le côté soluté-diluant (ici l'eau) du diagramme.

Dans le cas d'un diagramme de Type I (45°C, 10 MPa, Figure 4. 1a), il apparaît que l'extrait dépourvu de solvant le plus riche en acide contient aux alentours de 93% massique d'acide acétique. Il faut préciser que cette valeur est élevée pour un Type I du fait de l'étendue de la zone d'immiscibilité, on peut donc en déduire que ce système, à cette température et cette pression, est favorable à la mise en place d'un reflux. Dans le cas d'un Type II (pour 80°C, 15 MPa dans notre étude, voir Figure 4. 1b), on peut théoriquement toujours obtenir un extrait dépourvu de solvant totalement pur en soluté.

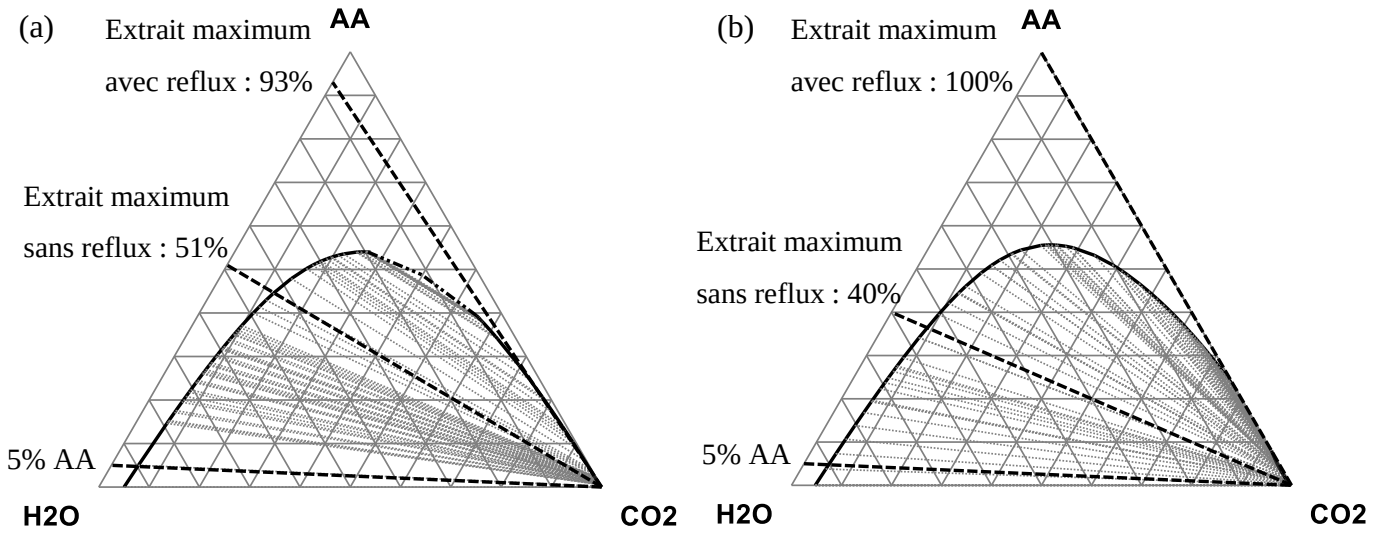


Figure 4. 1. (a) diagramme de Type I pour le système CO_2-eau-acide acétique (massique) à 45°C, 10 MPa et (b) : diagramme de Type II pour le système CO_2-eau-acide acétique (massique) à 80°C, 15 MPa. Détermination de l'extrait atteignable le plus riche en configuration standard et en configuration avec reflux

Rappelons que, à 45°C, 10 MPa (Type I), pour une alimentation de 5% massique en acide, l'extrait le plus riche en soluté en configuration standard serait de 51% massique en acide (Figure 4. 1a) et à 80°C, 15 MPa (Figure 4. 1b), cette valeur est autour de 40% massique. L'extrait le plus riche en soluté en configuration avec reflux serait donc de ≈90% pour 45°C, 10 MPa et de 100% pour 80°C, 15 MPa. Ceci démontre le grand intérêt de la mise en place d'un reflux dans le cas d'une alimentation diluée pour des systèmes avec des coefficients de partage du soluté inférieur à 1.

4.3. Sélection du mode de reflux

Nous avons vu dans le chapitre 1 que deux configurations avec reflux pouvaient être mises en place dans ce type de contacteurs (i) un reflux interne généré par un gradient de température dans la colonne (Figure 4. 2b) et (ii) un reflux externe où l'extrait liquide, séparé su solvant, est renvoyé en tête de colonne par une pompe (Figure 4. 2a).

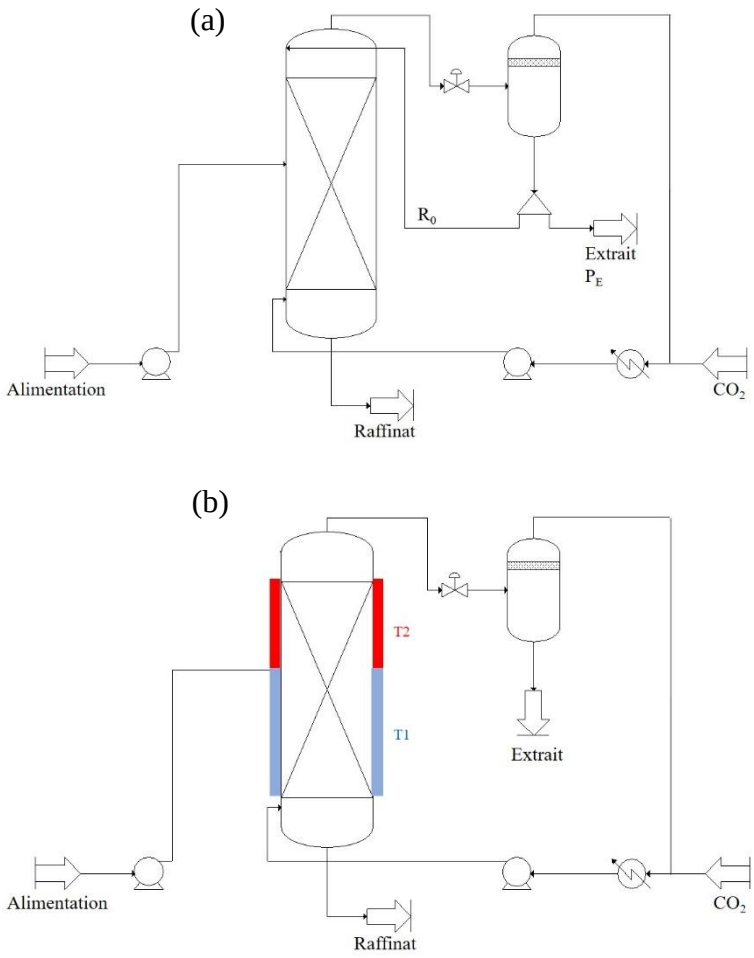


Figure 4. 2. Représentation schématique du fractionnement supercritique avec(a) reflux externe et (b) reflux interne avec T1<T2

Dans des colonnes de fractionnement supercritique, un reflux interne est généralement mis en place en augmentant la température dans la partie haute de la colonne (partie enrichissement), *i.e.*, au-dessus de l'alimentation. Cette configuration est en effet la moins contraignante d'un point de vue technologique car elle peut être mise en place sans l'utilisation d'une pompe haute pression, de vannes ou de cuves tampon. Ce reflux interne par chauffage peut être réalisé pour des conditions opératoires où une augmentation de température entraîne la désolubilisation du soluté (également du diluant dans une plus faible mesure).

La phase liquide riche en soluté ainsi générée dans cette zone de la colonne s'écoule à contre-courant de la phase fluide ascendante pour l'enrichir en soluté.

Dans le contexte du système CO_2-eau-acide acétique, une gamme de température doit être trouvée à une pression fixée pour laquelle une phase liquide descendante va effectivement apparaître en augmentant la température dans la zone d'enrichissement.

La possibilité de réaliser un reflux interne peut être évaluée graphiquement (Figure 4. 3). En effet, il faut alors que le point correspondant à l'extrait dans la zone d'appauvrissement à la température T1 (soit le point E1 sur la Figure 4. 3), se place dans une zone d'immiscibilité dans le diagramme à la température T2 (soit le point E0 sur la Figure 4. 3), température plus élevée de la zone d'enrichissement correspondant alors à un diagramme de Type II.

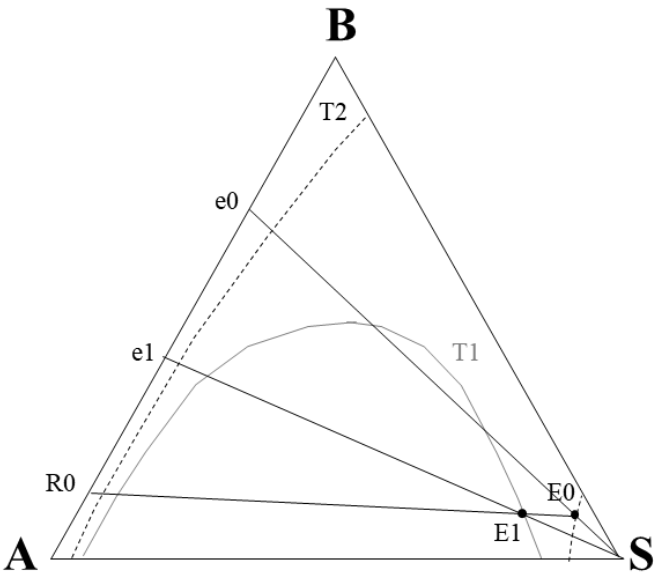


Figure 4. 3. Evaluation graphique de la possibilité de mettre en place un reflux interne

Cependant, la configuration spécifique des diagrammes ternaires de notre système CO_2-eau-acide acétique (exemple Figure 4. 4 à T1=40°C et T2=80°C à 10 MPa) nous indique que jusqu'à l'intersection entre la courbe de Type I à T1 et celle de Type II à T2 (*i.e* au-dessous du point rouge Figure 4. 4), le point représentant l'extrait sur le diagramme de Type I à T1 se situe dans une zone monophasique dans le diagramme de Type II à T2. Cela signifie qu'aucune phase liquide n'est générée lorsque la température augmente. Ce comportement assez surprenant s'explique par le fait qu'une augmentation de température entraine effectivement une diminution de la solubilité de l'acide mais, entraîne en revanche une augmentation de celle de l'eau dans le CO_2. L'effet entraineur de l'eau est ainsi suffisant pour que le mélange liquide issu de l'extrait dépourvu de solvant, même riche en soluté, soit soluble dans le CO_2. Cette combinaison d'effets antagonistes conduit donc, dans ce cas, à une configuration particulière qui ne permet pas la réalisation d'un reflux interne par augmentation de la température. Au-delà du point d'intersection entre les deux courbes de miscibilité (*i.e* au-dessus du point rouge), si un extrait est généré à la température T1, le point représentant cet extrait à la température T2 se trouvera bien dans une zone diphasique dans le diagramme de Type II, cependant le gain au niveau de la fraction massique en soluté sera faible pour cet exemple représenté Figure 4. 4.

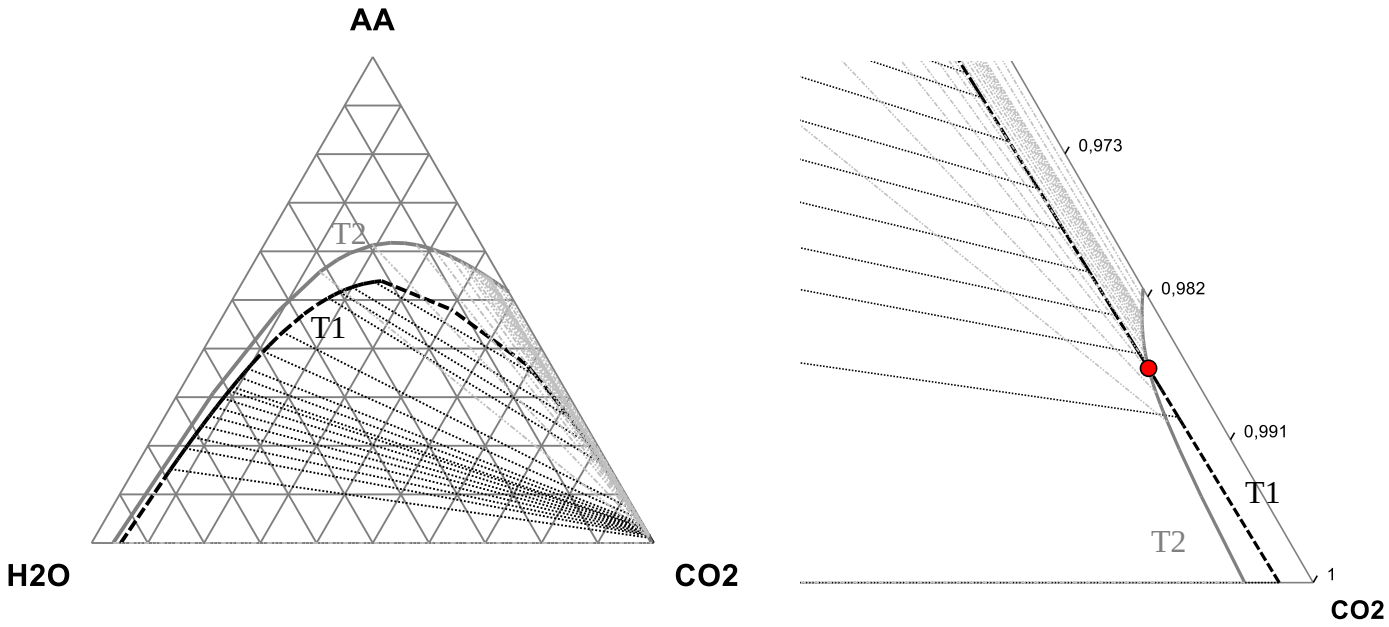


Figure 4. 4. Analyse des diagrammes ternaires pour mise en place reflux interne. En noir, Type I (40°C, 10 MPa) et en gris, Type II (80°C, 10 MPa) En rouge : point d'intersection des deux courbes. A gauche zoom sur le coin CO_2

Toutes ces considérations indiquent que la mise en place d'un reflux d'extrait interne n'est pas très adaptée dans ce cas particulier de récupération d'acide acétique dilué avec du CO_2 supercritique.

Par conséquent, le reflux externe doit être envisagé. Ce reflux nécessite une étape de dépressurisation pour séparer le CO_2 du mélange liquide soluté-diluant, riche en soluté. Une partie de cet extrait liquide alors dépourvu de solvant est remis en pression par une pompe liquide pour être renvoyé en tête de colonne.

Malheureusement, notre pilote expérimental ne permet pas technologiquement la mise en place de ce reflux externe d'extrait. A noter que, la mise en œuvre effective d'un reflux externe dans notre colonne à garnissage souffrirait d'une efficacité du transfert de matière encore plus faible que celle que nous avons constatée dans le cas d'une configuration standard, et que nous avions attribuée à un débit liquide trop faible au regard de la surface du garnissage. En effet, ce débit liquide du reflux encore plus faible amplifierait ce phénomène.

Par conséquent, l'étude de cette configuration avec reflux externe n'a pu être réalisée que par simulation avec le logiciel *ProSim Plus*.

4.4. Résultats de simulation du reflux externe

En première approche, le séparateur liquide-vapeur en tête de colonne (voir Figure 4. 5) a été décrit dans le logiciel *ProSim Plus* comme un séparateur idéal permettant une séparation tranchée entre le CO_2 d'un côté et l'acide et l'eau de l'autre, c'est-à-dire que 100% du CO_2 est récupéré en tête de séparateur. Par conséquent, dans cette étude de simulation, la température du séparateur et la pression de la vanne de détente le précédant n'ont aucune influence sur l'efficacité de la récupération de l'acide lors de la séparation avec le CO_2. Bien évidemment, ce ne sera pas le cas dans un procédé réel. Dans cette première approche, nous avons voulu nous concentrer sur l'évaluation de la mise en place d'un reflux sur le fractionnement lui-même et nous n'avons pas considéré le procédé complet avec récupération du soluté et recyclage du solvant.

Le schéma de procédé de la configuration avec reflux externe est représenté Figure 4. 5.

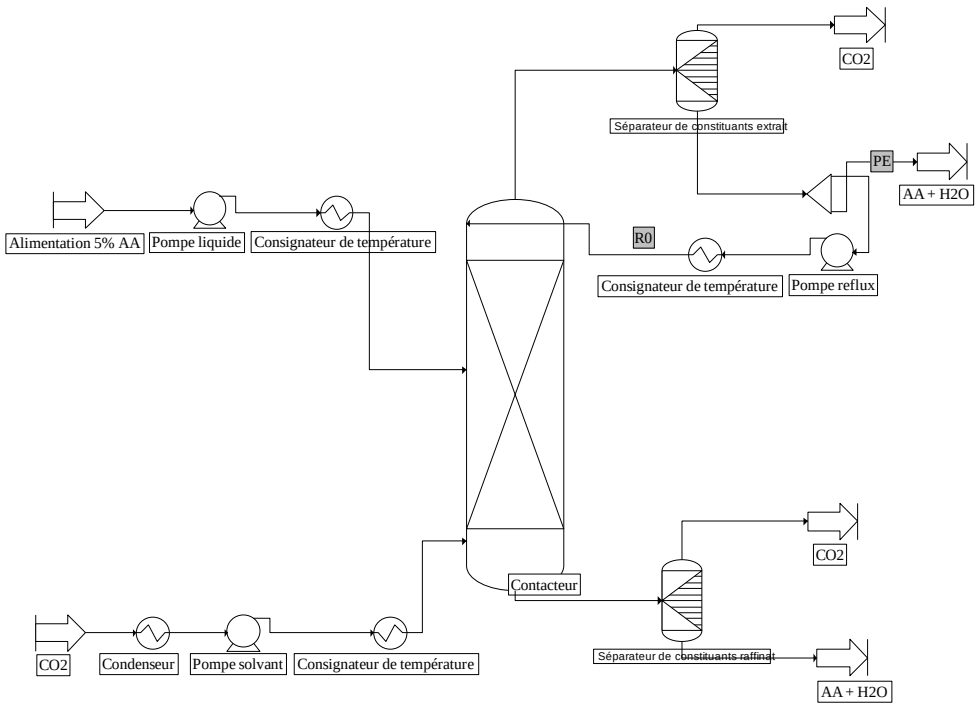


Figure 4. 5. Flowsheet du procédé avec reflux avec le logiciel ProSimPlus

Les deux jeux de conditions opératoires précédemment analysés d'un point de vue thermodynamique (45°C, 10 MPa et 80°C, 15 MPa) ont été étudiés comme conditions opératoires pour la simulation du reflux externe.

Dans le cas de la simulation du procédé de séparation à conditions de température et pression données avec reflux externe, il est nécessaire de fixer de nouveaux paramètres de

fonctionnement, en particulier le taux de reflux et la position de l'alimentation, en plus du taux de solvant et du nombre total d'étages. L'introduction de ces nouveaux degrés de liberté impose, avant d'aborder la simulation du procédé en vue de son optimisation, de déterminer le nombre d'étages minimum et le taux de reflux minimum permettant d'atteindre des spécifications de séparation. Ces paramètres peuvent être obtenus par les constructions graphiques classiquement utilisées dans le domaine de l'extraction liquide-liquide ou par le biais de la simulation. C'est ce que nous allons décrire maintenant. A noter que la détermination de ces paramètres (taux de reflux minimum et nombre d'étage minimum) est essentielle si on veut trouver les conditions opératoires qui mèneront à une séparation optimale.

4.4.1. Détermination du taux de reflux minimum et du nombre d'étage minimum

4.4.1.1. Détermination graphique

Nous allons, pour l'exemple de 45°C, 10 MPa, décrire comment obtenir graphiquement le taux de reflux minimum et le nombre d'étages théoriques minimum pour atteindre un objectif de séparation.

Nous avons choisi d'imposer, comme objectifs de séparation, des fractions massiques en acide acétique proches des fractions limites déterminées par l'analyse thermodynamique préliminaire, à savoir 90% en acide à l'extrait dépourvu de solvant. Le fait d'imposer des fractions proches des limites thermodynamiques, va induire logiquement des taux de reflux élevés.

Le reflux minimum nécessaire pour obtenir une fraction de 90% massique en acide à l'extrait à 45°C, 10 MPa a été déterminé, dans un premier temps, grâce à des constructions graphiques sur un diagramme de Janecke (Figure 4. 6 et Figure 4. 7). Ce type de diagramme a déjà été présenté dans le chapitre 2.

Dans cette gamme élevée de valeurs cibles de fraction massique à l'extrait, des taux de reflux minimum élevés ont été déterminés. Il est important de noter que, pour maintenir une même productivité, cela implique d'utiliser des taux de solvant également élevés, avec des conséquences directes sur le coût énergétique du recyclage du solvant, comme nous le verrons dans le chapitre suivant.

Pour réaliser cette construction graphique sur le diagramme de Janecke, la fraction massique au raffinat en acide doit également être imposée, nous avons donc imposé arbitrairement une fraction massique en acide de 0,5% au raffinat.

La première construction graphique (Figure 4. 6) consiste à placer le point Q_L, le pôle opératoire limite d'enrichissement, l'alimentation F, le raffinat R_n que l'on souhaite atteindre et P_E, la pureté que l'on souhaite obtenir c'est-à-dire 90% d'acide acétique à l'extrait. Nous allons ainsi déterminer le taux de reflux minimum, qui correspond à un nombre d'étages théoriques infini. On place donc le point Q_L en traçant la conodale passant par l'alimentation F et la verticale du point P_E.

Grâce à l'équation 4.1 on trouve le taux de reflux minimum à appliquer :

$$\frac{E_1 Q_L}{Q_L S} = \left(\frac{R_0}{P_E}\right)_{min} \times \frac{R_0 E_1}{P_E S} \qquad 4.1$$

S est considéré à l'infini par conséquent il reste à mesurer la distance E_1Q_L et R_0E_1.

En général on choisit ensuite un taux de reflux opératoire autour de 1,4 fois le taux de reflux minimum. En effet, en extraction liquide-liquide, on choisit un taux de reflux généralement égal à 1,3 à 1,5 fois le taux de reflux minimum. Le choix du taux de reflux reste un compromis purement économique entre les frais de fonctionnement et les frais d'investissement.

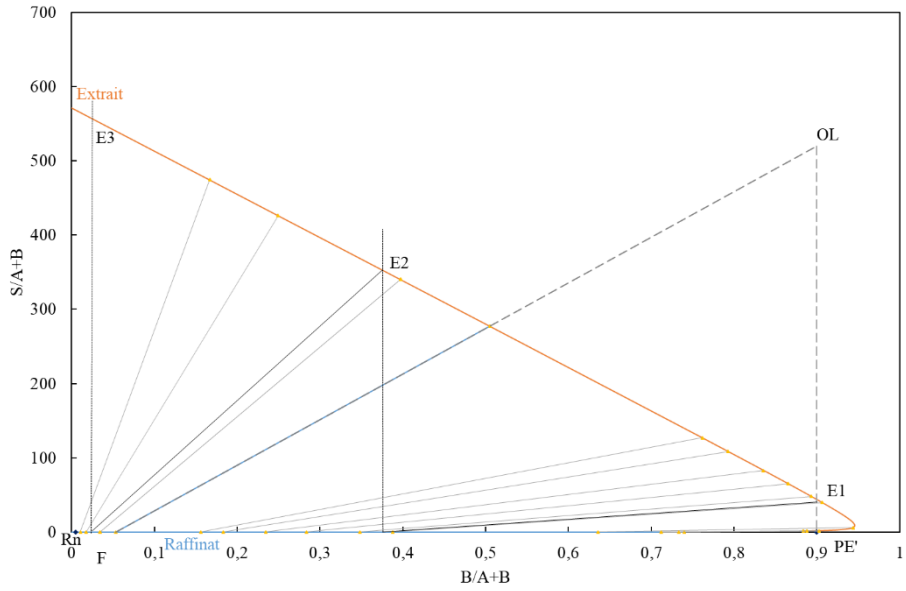


Figure 4. 6. Diagramme de Janecke à 45°C, 10 MPa, (Type I) phase extrait en orange et phase raffinat en bleu, conodales en gris (trait plein). Détermination du taux de reflux minimum et du nombre d'étages minimum pour atteindre une pureté de 90% massique en acide acétique à l'extrait et 0,5% au raffinat

Pour trouver le nombre d'étages minimum, on trace la conodale passant par E_1, on trouve donc R_1 puis on trace la verticale à R_1 et on trouve E_2 ainsi de suite jusqu'à ce que l'on trouve une valeur de R inférieure à R_n.

A 45°C, 10 MPa, résultats présentés dans ce paragraphe, on trouve un taux de reflux minimum de 11 et un nombre d'étages minimum de 3. On détermine un taux de reflux égal à 1,4 fois le taux de reflux minimum soit un taux de reflux de 15,5.

Pour cette valeur du reflux opératoire, on détermine alors le nombre d'étages nécessaire à la séparation (Figure 4. 7), en positionnant le pôle opératoire d'enrichissement Q (équation 4.2) et d'appauvrissement W (intersection entre le tracé de la verticale passant par R_n et de la droite QF).

$$\frac{E_1 Q}{QS} = \left(\frac{R_0}{P_E}\right)_{min} \times \frac{R_0 E_1}{P_E S} \qquad 4.\ 2$$

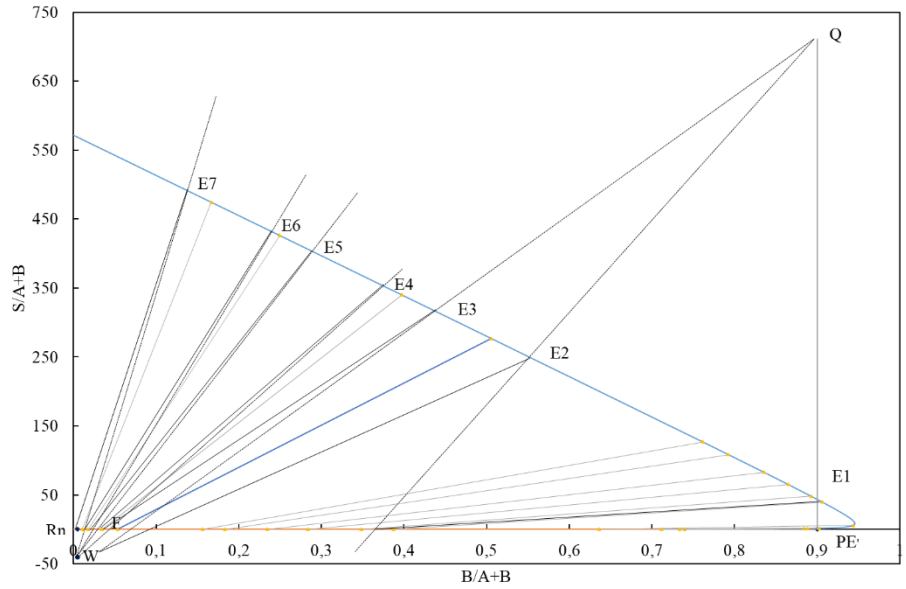


Figure 4. 7. Détermination du nombre d'étages théoriques nécessaires par construction de Janecke pour atteindre un objectif de 90% en acide à l'extrait (45°C, 10 MPa)

On trace alors les étages avec le pôle opératoire Q jusqu'au point de l'alimentation F puis on les trace avec le pôle opératoire W jusqu'à R_n. Cette construction conduit à un nombre d'étages théoriques de 7 dont 2 étages d'enrichissement et 5 étages d'appauvrissement.

Le taux de solvant est quant à lui imposé par les objectifs de pureté (90% massique en acide à l'extrait et 0,5% en acide dans le raffinat). Dans ces conditions, cela correspond à un taux de solvant de 38.

Nous allons maintenant voir que ce taux de reflux minimum et ce nombre d'étages minimum peuvent être également évalués grâce à la simulation. Nous allons comparer les résultats obtenus par méthode graphique à ceux obtenus par simulation, notamment pour ces conditions opératoires (45°C, 10 MPa).

4.4.1.2. Détermination par simulation

Pour un nombre d'étages donné, en utilisant l'optimiseur du logiciel (module SPEC), le taux de reflux et le taux de solvant sont calculés de sorte à atteindre la valeur fixée comme objectif soit, dans ce cas, 90% massique en acide acétique à l'extrait dépourvu de solvant. A noter que le taux de récupération de l'acide acétique à l'extrait est lui aussi imposé (90%).

Le module SPEC (ou module Gestion des Contraintes et des Recyclages) est utilisé pour résoudre simultanément dans un RCM (Réseau Cyclique Maximum) les problèmes de recyclage(s) et/ou de contrainte(s). Différentes méthodes numériques sont disponibles, le choix par défaut dépendant du type de problème à résoudre.

Ceci est représenté Figure 4. 8. Sur cette figure, le taux de reflux minimum est alors obtenu par l'asymptote correspondant aux valeurs élevées du nombre d'étages théoriques (nombre d'étages infini).

Pour les conditions correspondant à un diagramme de Type I, 45°C, 10 MPa, Figure 4. 8a, le taux de reflux minimum est autour de 11 et est en accord avec la valeur trouvée graphiquement présentée ci-dessus. Pour le Type II, 80°C, 15 MPa, le taux de reflux minimum pour la même valeur cible à l'extrait est plus élevée (autour de 16). Le nombre d'étages minimum pour atteindre ces valeurs cibles est approximativement identique pour les deux jeux de conditions, soit autour de 5 étages théoriques. On retrouve donc bien une valeur proche de la valeur de 3 étages obtenue par construction graphique.

Dans les deux cas considérés ici, les taux de solvant sont similaires et élevés (entre 21 et 59). Les valeurs du nombre d'étages minimum et du taux de reflux minimum peuvent être utilisées pour proposer des valeurs raisonnables pour dimensionner la colonne en utilisant des règles conventionnelles de conception. Dans notre cas, elles ont aussi été utilisées comme valeurs d'initialisation pour l'optimiseur du logiciel (voir paragraphe 4.4.2).

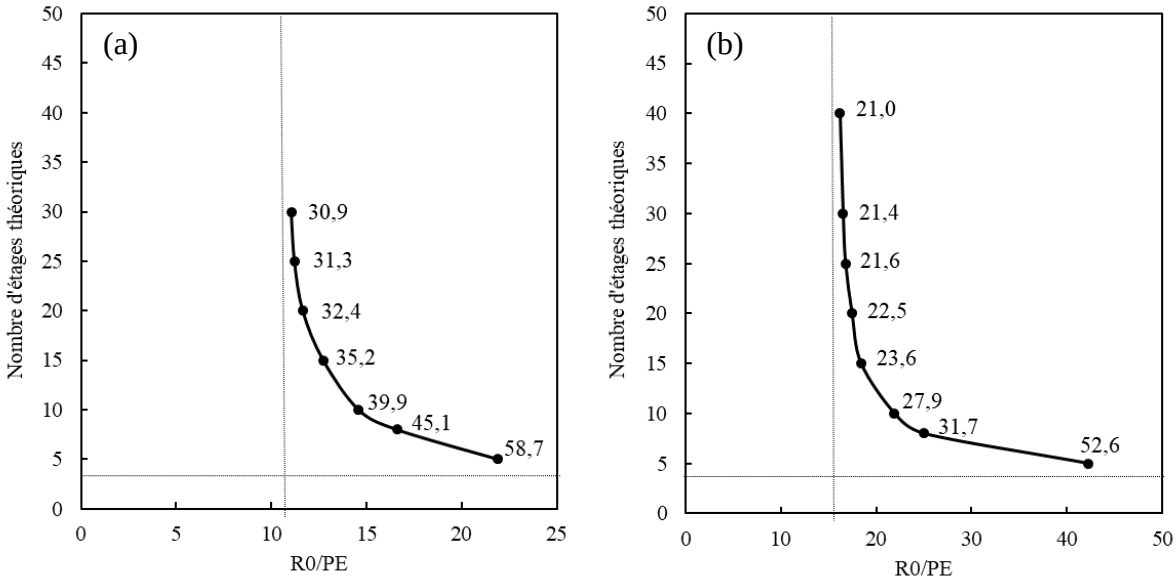


Figure 4. 8. Nombre d'étages théorique pour atteindre 90% de taux de récupération à l'extrait et une fraction massique de 90% en acide à l'extrait pour un Type I 45°C, 10 MPa et un Type II 80°C 15 MPa. Les valeurs à côté des points représentent le taux de solvant S/F

4.4.2. Optimisation des conditions opératoires

4.4.2.1. Premiers résultats

La mise en place d'un reflux induit de nouveaux degrés de liberté, tels que la position de l'alimentation liquide, paramètre abordé ci-dessous.

La position de l'alimentation (pour toutes les simulations avec reflux externe) a été choisie de sorte à avoir le même nombre d'étages théoriques d'enrichissement (*i.e.*, au-dessus de l'alimentation) et d'appauvrissement (*i.e.*, en-dessous de l'alimentation).

Les résultats de simulation indiquent que la position de l'alimentation a peu d'influence sur les performances de la séparation dans notre cas, comme on peut le constater sur la Figure 4. 9. En effet, la Figure 4. 9 représente, pour une simulation particulière, les résultats en termes de fraction massique en acide dans la phase liquide dépourvue de solvant pour différentes positions de l'alimentation. Pour un nombre d'étages théoriques de 20, on a fait varier la position de l'alimentation de sorte à avoir 10 étages d'enrichissement et d'appauvrissement dans un cas et 15 étages d'enrichissement et 5 d'appauvrissement dans le second cas.

Au vu de ces résultats, pour toutes les simulations présentées dans ce chapitre, nous avons toujours fixé la même valeur pour nombre d'étages d'enrichissement et d'appauvrissement (ce qui correspond donc à une alimentation au milieu de la colonne).

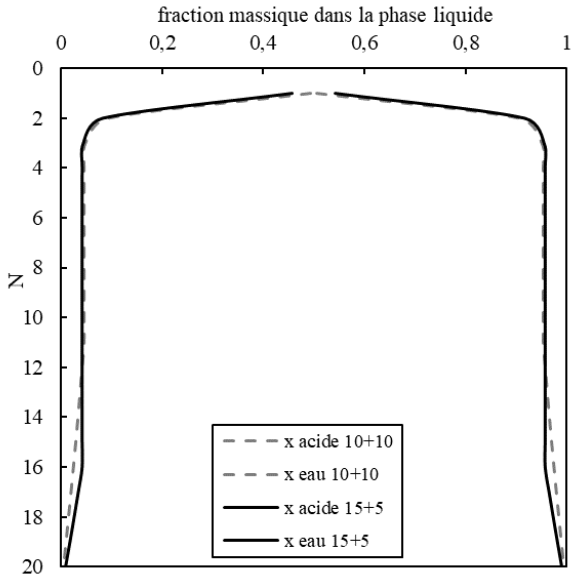


Figure 4. 9. Profils de composition de la phase liquide au sein de la colonne à 45°C, 10 MPa, S/F=32,4 et R_0/P_E=11,7 (x_E=90% et $\tau_{extrait}$=90%)- Influence de la position de l'alimentation sur une colonne de 20 étages théoriques

La Figure 4. 10 représente le comportement du facteur de concentration et du taux de récupération de l'acide acétique dans l'extrait aux deux jeux de conditions étudiés (45°C, 10 MPa et 80°C, 15 MPa) en fonction du taux de reflux pour des valeurs de taux de solvant fixées. Une telle analyse a déjà été reportée dans la littérature, par exemple, dans le cas de la simulation de la séparation par CO_2 supercritique d'ester éthylique d'huile de poisson [95].

Pour une valeur donnée de S/F, l'augmentation du taux de reflux engendre une augmentation du facteur de concentration qui tend vers la valeur maximum accessible définie par l'analyse thermodynamique déjà présentée, soit un facteur de concentration autour de 18 (extrait avec approximativement 90% d'acide acétique dans ces conditions) à 45°C, 10 MPa. A 80°C, 15 MPa, un facteur de concentration de 20 pourrait être théoriquement obtenu mais n'a cependant jamais été atteint par simulation. A 80°C, 15 MPa, un facteur de concentration élevé, du même ordre que celui obtenu à 45°C, 10 MPa, peut être obtenu avec un taux de solvant de 10 mais il faut augmenter de manière considérable le taux de reflux pour atteindre ce même facteur de concentration pour des taux de solvant de 40 et de 60 (par exemple, pour un S/F de 60, le facteur de concentration atteint 18 pour un taux de reflux de 50 environ). De plus, pour une valeur donnée de S/F, l'augmentation du taux de reflux provoque une légère diminution du taux de récupération de l'acide à l'extrait pour les 2 jeux de conditions étudiés. Enfin, à une valeur de taux de reflux fixée, l'augmentation du S/F induit un taux de récupération plus élevé mais une diminution du facteur de concentration.

Pour conclure, dans notre cas, la Figure 4. 10 révèle que le taux de récupération est principalement dépendant du taux de solvant et les valeurs de taux de reflux supérieures à 12 assurent des facteurs de concentration élevés (autour de 18) pour 45°C, 10 MPa. En revanche, à 80°C, 15 MPa, les taux de reflux devront être augmentés significativement.

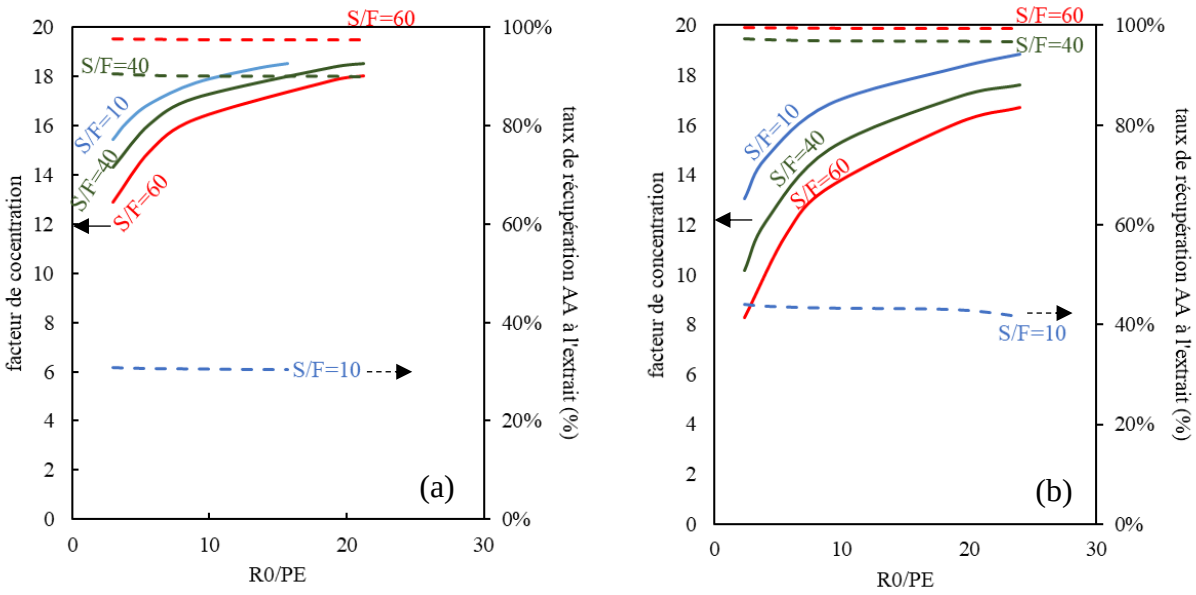


Figure 4. 10. Facteur de concentration (ligne continue) et taux de récupération (ligne pointillée) de l'acide acétique à l'extrait en fonction du taux de reflux pour trois différentes valeurs de taux de solvant S/F. a) 45°C, 10 MPa b) 80°C, 15 MPa - 10 étages théoriques (5 étages d'enrichissement)

4.4.2.2. Résultats optimisés

Dans un second temps, l'optimiseur interne du logiciel *ProSim Plus* a été utilisé pour trouver les conditions menant aux meilleurs résultats en termes de fraction massique en acide (x_E) et de taux de récupération en acide à l'extrait ($\tau_{extrait}$).

Dans cette approche, les paramètres de conception tels que le nombre d'étages théoriques et la position de l'alimentation doivent être fixés et l'optimiseur va faire varier (i) le taux de solvant pour atteindre une spécification en terme de taux de récupération en acide à l'extrait et (ii) le taux de reflux pour atteindre une spécification en terme de fraction massique en acide à l'extrait.

Il faut préciser que la mise en place de ces 2 spécifications (2 modules SPEC) conduit à une convergence difficile du fait de la présence de 2 modules SPEC et d'une boucle de recyclage (reflux externe). Les valeurs d'initialisation de certains courants ainsi que la mise en place de courants coupés (recyclage) sont alors essentielles.

Les résultats optimisés de simulation en configuration avec reflux externe sont présentés dans le Tableau 4. 1.

Tableau 4. 1. Résultats optimisés de simulation pour la configuration avec reflux externe (obtenus avec l'optimiseur de ProSim Plus)

T=45°C P=10 MPa Diagramme de Type I

Sim	S/F	N étages	N étages d'enrichissement	Taux de reflux	x_E (%mass)	$\tau_{extrait}$ (%)	Facteur de concentration
1	76,7	10	5	34,3	92,0	99,0	18,4
2	46,4	20	10	20,4			

T=80°C P=15 MPa Diagramme de Type II

Sim	S/F	N étages	N étages d'enrichissement	Taux de reflux	x_E (%mass)	$\tau_{extrait}$ (%)	Facteur de concentration
3	55,0	10	5	49,0	92,0	99,0	18,4
4	16,3	20	10	24,1	95,0	70,0	19,0

A 45°C, 10 MPa (diagramme de Type I), avec 10 étages théoriques, dont 5 étages d'enrichissement, avec un taux de solvant de 76,7 et un taux de reflux de 34, la fraction massique en acide dans l'extrait dépourvu de solvant atteint 92% (valeur très proche de la limitation thermodynamique décrite paragraphe 4.2) et le taux de récupération est alors de 99%. Si le nombre d'étages est augmenté de 10 à 20 étages théoriques (dont 10 étages d'enrichissement), les mêmes performances de séparation sont obtenues (fraction massique de 92% et taux de récupération en acide de 99%) mais le taux de solvant est diminué de 76,7 à 46,4, le taux de reflux est aussi réduit de 34 à 20.

De même, à 80°C, 15 MPa (diagramme de Type II), un taux de récupération de 99% est obtenu avec un extrait composé à 92% d'acide acétique pour une colonne ayant le même nombre d'étages et la même position de l'alimentation mais les conditions opératoires sont légèrement différentes. En effet, le taux de solvant nécessaire est plus faible (pour N=10, S/F=55 contre 76,7 pour un Type I) et le taux de reflux doit être augmenté (pour N=10, R_0/P_E=49 contre 34,3 pour le Type I). Cependant, même si cela est théoriquement possible, un soluté pur (100% d'acide acétique) n'a pas pu être obtenu dans ces simulations. On atteint un soluté avec 95% d'acide acétique dans l'extrait dépourvu de solvant, ce qui correspond à un facteur de concentration autour de 19. Pour conclure, dans ces conditions, une pureté élevée (95%) peut être obtenue avec un faible taux de récupération, autour de 70%.

En effet, ces résultats de simulation en configuration de reflux externe d'extrait, pour les deux jeux de conditions, sont plutôt similaires en terme de taux de récupération et de facteur de concentration. Le Type I semble être favorable à la mise en place d'un reflux et une fraction

massique maximale de 92% en acide dans l'extrait dépourvu de solvant est obtenue. Les taux de solvant, rapport S/F, pour atteindre un taux de récupération de 99%, ne sont pas si différents dans les deux cas. Donc, pour le système CO_2-eau-acide acétique, il est *à priori* difficile de privilégier un jeu de conditions opératoires. A noter que des facteurs de concentration et des taux de récupération élevés ont pu être obtenus au prix de taux de solvant élevés ou d'un nombre d'étages élevé.

4.4.2.3. Essai d'autres conditions opératoires de Type II

Nous avons pu voir grâce à l'étude thermodynamique que, théoriquement, un extrait composé à 100% du soluté peut être obtenu grâce à la mise en place d'un reflux d'extrait pour des conditions opératoires menant à un diagramme de Type II. A 80°C, 15 MPa (Type II), un extrait à 95% d'acide acétique a pu être obtenu. Nous avons voulu étudier un autre jeu de conditions opératoires menant à un diagramme de Type II, pour constater si un extrait pur à 100% en acide acétique pouvait être obtenu. Pour cela, nous avons choisi la température et la pression de ce deuxième jeu de conditions opératoires de sorte à avoir (i) un diagramme de Type II (ii) le rapport fraction vapeur en acide y_{acide} sur fraction vapeur en eau y_{eau} la plus élevée possible. Nous en avons déduit un nouveau jeu de conditions opératoires : 65°C et 12,8 MPa.

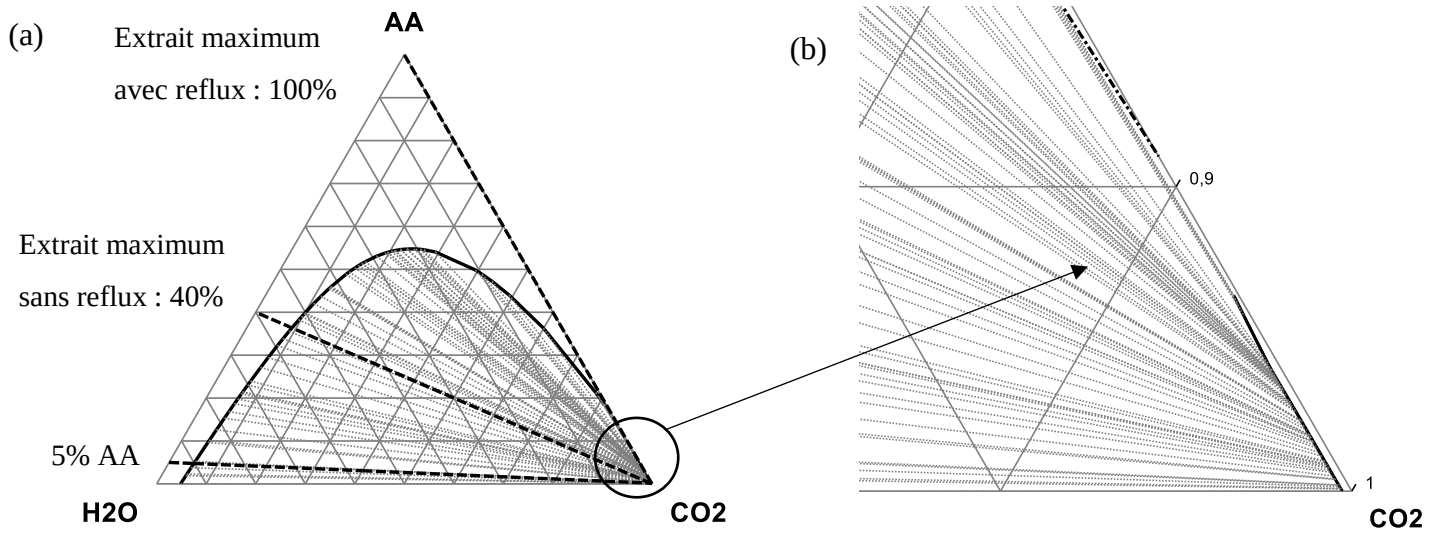


Figure 4. 11. (a) diagramme de Type II pour le système CO_2-eau-acide acétique (massique) à 65°C, 12,8 MPa et (b) : zoom sur le coin CO_2 pour observer la zone d'immiscibilité. Détermination de l'extrait atteignable le plus riche en configuration standard et en configuration avec reflux

Le diagramme ternaire à 65°C, 12,8 MPa est présenté sur la Figure 4. 11. Une zone d'immiscibilité très étroite est observée pour le binaire CO_2-acide acétique (Figure 4. 11b),

conséquence d'une sélectivité maximale autour de 13 (à noter que la sélectivité était autour de 11 pour 80°C, 15 MPa).

De même que précédemment, par construction graphique sur un diagramme de Janecke et par simulation (Figure 4. 12), nous avons déterminé le taux de reflux minimum ainsi que le nombre d'étages minimum pour atteindre une spécification de 90% en acide à l'extrait (taux de récupération fixé de 90% en acide à l'extrait). Cette valeur du taux de reflux minimum sert d'initialisation pour les simulations avec les SPEC, simulations servant à déterminer les valeurs maximales de fractions massiques en acide à l'extrait que l'on puisse obtenir.

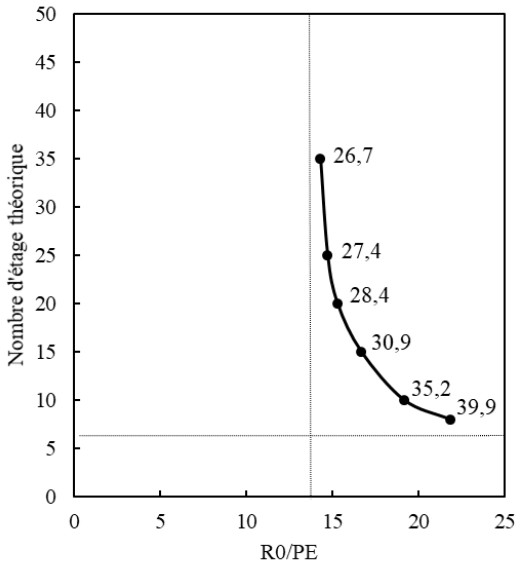


Figure 4. 12. Nombre d'étage théorique pour atteindre 90% de taux de récupération à l'extrait et une fraction massique de 90% en acide à l'extrait pour un Type II, 65°C, 12,8 MPa. Les valeurs à côté des points représentent le taux de solvant S/F

On obtient un taux de reflux minimum autour de 14, valeur proche de celle obtenue pour le diagramme de Type II présenté précédemment. Le nombre d'étages théoriques minimum est autour de 5, similaire au cas précédent. Nous avons fait varier le nombre d'étages théoriques pour obtenir les meilleurs résultats en terme de fraction massique à l'extrait.

Les résultats de simulation sont présentés dans le Tableau 4. 2.

Tableau 4. 2. Résultats de simulation de fractionnement avec reflux à 65°C, 12,8 MPa

T=65°C P=12.8 MPa TYPE II DIAGRAM

Sims	S/F	N étages	N étages d'enrichissement	Taux de reflux	x_E (%)	$\tau_{extrait}$ (%)	Facteur de concentration
1	68,8	10	6	46,3	93,2	99,0	18,6
2	40,9	20	10	27,2			

Malgré de nombreuses simulations, une fraction massique supérieure à 93% en acide à l'extrait n'a pas pu être obtenue à ces conditions de température et de pression comme on peut le voir dans le Tableau 4. 2.

Nous avons voulu 'optimiser' les conditions opératoires de sorte à se placer dans le cas d'une sélectivité élevée et donc d'obtenir un facteur de concentration élevé, cependant, nous supposons que la très étroite zone d'immiscibilité entre le CO_2 et l'acide engendre des difficultés de convergence au niveau du logiciel ProSim Plus.

4.5. Conclusion

Pour conclure ce chapitre sur la simulation du procédé de fractionnement avec reflux, nous avons vu dans un premier temps, grâce à l'étude thermodynamique, que des puretés élevées en acide pouvaient être théoriquement obtenues pour chacune des configurations (Type I ou Type II), avec notamment une pureté de 100% en Type II. De même, grâce à l'analyse des diagrammes ternaires, nous avons pu conclure que la mise en place d'un reflux interne, *i.e.*, par élévation de température dans la partie haute de la colonne, n'était pas pertinente pour notre système CO_2-eau-acide acétique.

Nous avons donc étudié la mise en place d'un reflux externe d'extrait. Nous avons déterminé, dans un premier temps par construction graphique, le nombre d'étages théoriques minimum et le taux de reflux minimum pour atteindre des puretés élevées puis nous avons simulé avec le logiciel commercial *ProSim Plus* le fractionnement avec reflux externe d'extrait.

Une fraction massique en acide de 100% à l'extrait dépourvu de solvant n'a pas pu être obtenue pour les deux jeux de conditions étudiées correspondant à un Type II. Cependant, une fraction massique de 95% en acide a pu être obtenue à 80°C, 15 MPa (soit un facteur de concentration de 19) avec un taux de récupération de 70%. Une fraction massique de 92% (soit un facteur de concentration de 18,4) avec un taux de récupération de 99% a pu être obtenue à 45°C, 10 MPa et à 80°C 15 MPa pour des taux de solvant comparables (de l'ordre de 60). Nous ne pouvons donc pas conclure sur le jeu de conditions opératoires à privilégier pour ce système CO_2-eau-acide acétique.

Pour conclure, on constate que le facteur de concentration a pu être grandement amélioré en comparaison avec les résultats obtenus en configuration standard, pour rappel, à 45°C, 10 MPa, il était autour de 10 et augmente à la valeur de 18 en configuration avec reflux externe. Cette configuration de fractionnement supercritique avec reflux d'extrait pourra donc être mise en

place pour concentrer le soluté. Néanmoins, Il faut préciser que des puretés en acide et des taux de récupération élevés ont pu être obtenus en configuration avec reflux d'extrait qu'au prix de taux de solvant, d'un nombre d'étages et/ou de taux de reflux élevés. Un nombre d'étages important entraînera un fort coût d'investissement plus élevé. Des taux de solvant élevés entraîneront des coûts opératoires importants au niveau du cycle de recyclage du solvant, c'est pourquoi le chapitre suivant traite de l'analyse énergétique du procédé de fractionnement supercritique avec reflux externe d'extrait.

Nous allons donc voir dans le chapitre 5 qu'une analyse énergétique du procédé pourra apporter des éléments de réponse et permettra également de positionner ce type de procédé vis-à-vis de procédés usuels, tels que la distillation dans notre cas.

Chapitre 5

Analyse énergétique du procédé de fractionnement supercritique

5.1. Introduction

Pour réaliser l'évaluation des coûts énergétiques du procédé de fractionnement, nous nous sommes intéressés dans un premier temps au cycle du CO_2 pur dans un cycle de régénération. Il s'agit ici, grâce à une approche simplifiée, de comparer le cycle du solvant avec pompage de liquide et le cycle du solvant avec compression de gaz, qui sont les deux alternatives que nous avons déjà mentionnées.

Nous considèrerons le procédé complet de fractionnement supercritique dans un second temps, où nous pourrons comparer le coût énergétique du procédé avec celui de la mise en œuvre d'une distillation aboutissant aux mêmes performances de séparation, toujours par simulation avec *ProSim Plus* pour lequel nous aurons choisi un modèle thermodynamique adapté aux conditions de l'opération de distillation.

Pour réaliser les calculs économiques nous devons préciser les données de coûts des utilités utilisées dans chacun des procédés étudiés (Tableau 5. 1). Il s'agit essentiellement de coûts de consommation électrique (pour faire fonctionner compresseur, pompe et groupe froid) et de coût d'utilités, vapeur pour les échangeurs de chauffage, eau de réfrigération pour les échangeurs de refroidissement. Finalement, les résultats de coût énergétique sur chaque configuration seront présentés en US $/kg de produit (acide acétique concentré).

Tableau 5. 1. Prix des utilités en $/kWh utilisés pour les calculs à suivre

Utilités	*Coût ($/kWh)*	*Références*
Electricité	0,0605 $/kWh	[183]
Eau de réfrigération	0,0013 $/kWh	[183]
Vapeur d'eau basse pression (0,6 MPa, 160°C)	0,0280 $/kWh	[184]
Groupe froid (0°C)	0,0182 $/kWh	[185]
Groupe froid (-6°C)	0,0208 $/kWh	[185]
Groupe froid (-20°C)	0,0312 $/kWh	[185]

Concernant le groupe froid (dernières lignes du Tableau 5. 1), nous avons déterminé la consommation d'électricité dans la production du froid en fonction de la température souhaitée grâce à la Figure 5. 1.

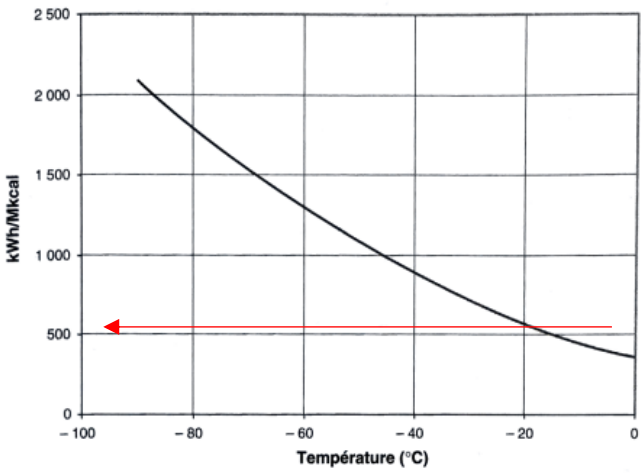


Figure 5. 1. Consommation d'électricité dans la production de froid – Source IFP trouvé dans [185]

La Figure 5. 1 permet en effet de déterminer la consommation d'électricité en kWh électrique par Mkcal thermique à partir de la température souhaitée en sortie du groupe froid. Par exemple (4ième ligne du Tableau 5. 1), si l'on souhaite une température de 0°C dans le condenseur, il faudra fournir approximativement 350 kWh électrique par Mkcal, ce qui correspond à 1260 MJ électriques pour 4183 MJ thermiques.

5.2. Premiers résultats : simulation du cycle du CO_2 pur

Nous avons pu voir dans le chapitre 1 que deux options étaient possibles pour le recyclage du solvant : une pompe avec un condenseur situé en amont de la pompe pour permettre le pompage du CO_2 liquide sous-refroidi ou un compresseur, avec en général un

échangeur thermique aval de refroidissement. Malgré les études révélant que le cycle avec compresseur est l'option la plus économique dans la plupart des cas [70], le cycle avec la pompe est le plus souvent mis en place pour des raisons de simplicité de mise en œuvre et de maintenance. On retrouve dans la publication de Smith *et al.* [69], basée sur la minimisation de la perte d'exergie d'un cycle d'extraction de solide, un graphique renseignant sur le choix le plus approprié entre le cycle avec pompe et le cycle avec compresseur en fonction de la température T_{ext} et la pression d'extraction P_{ext} (Figure 5. 2) pour une gamme de pression au séparateur comprise entre 1 et 7 MPa.

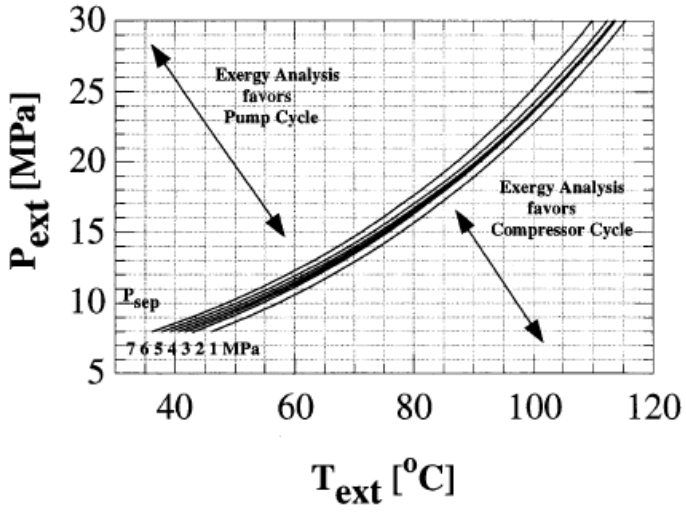


Figure 5. 2. Choix entre compresseur et pompe pour recyclage du solvant en fonction de la pression et de la température de travail [69] basé sur le critère de perte d'exergie minimum

Sur cette figure, par exemple, on observe à 45°C et 10 MPa (température et pression utilisées dans notre étude) que l'analyse exergétique est en faveur d'un cycle de recyclage avec pompe quelle que soit la pression imposée au séparateur. Cependant, notons que ces conditions de travail se positionnent graphiquement à la limite entre le choix du compresseur et de la pompe. A 80°C et 15 MPa par exemple (conditions étudiées dans le chapitre 4), la pression imposée au séparateur intervient dans le choix et *a priori* un compresseur serait plus adapté. Selon Brunner [23] et Diaz *et al.* [186], l'utilisation d'une pompe est avantageuse lorsque la pression est supérieure à 30 MPa approximativement.

L'objectif de cette étude préliminaire est d'évaluer cette option sur un critère énergétique uniquement. Dans cette première approche simplifiée où nous considérons uniquement le cycle du CO_2 pur, nous allons calculer la demande énergétique en kWh par tonne de CO_2 recyclé et comparer les deux types de cycle de régénération du CO_2.

Pour étudier le cycle avec du CO_2 pur, et calculer les propriétés de ce fluide nécessaires aux calculs enthalpiques, nous avons choisi le modèle thermodynamique Lee-Kesler-Plöoker (LKP), une équation d'état dérivée de la théorie de van der Waals et bien adapté au CO_2 pur. Pitzer *et al.* [187] ont proposé une méthode reposant sur l'hypothèse que les propriétés résiduelles sont, à pression et température réduites données, des fonctions linéaires du facteur acentrique. Lee et Kesler [142] en 1975 ont repris cette hypothèse et ils ont établi une interpolation linéaire des propriétés résiduelles.

Ce modèle thermodynamique a déjà été utilisé pour déterminer la masse volumique du CO_2 [188] en fonction de la température et de la pression et permet une représentation fidèle des points expérimentaux [189]. De même, ce modèle thermodynamique a été utilisé pour la modélisation du cycle de Brayton pour le CO_2 supercritique [190].

Les calculs d'enthalpies ont également été réalisés avec le modèle LKP. En effet l'équation d'état de Lee-Kesler, avec ou sans les règles de mélange de Plocker (LKP), fournit une meilleure représentation des valeurs d'enthalpie, par rapport aux autres équations d'état.

Nous allons dans un premier temps réaliser les calculs à 40°C, température communément utilisée dans le procédé de fractionnement supercritique. L'alimentation du procédé (Figure 5. 3) est donc du CO_2 pur à 40°C, à différentes pressions (représentatives de différentes pressions de fractionnement). Nous allons étudier le coût du cycle de récupération et du cycle de régénération du CO_2. Nous considèrerons un seul séparateur fonctionnant à 40°C et à différentes pressions (2, 4 et 6 MPa).

La Figure 5. 3a (configuration 1) présente le cycle avec un compresseur à un étage avec une efficacité isentropique de 65%, valeur proposée par défaut dans le module $COMP de compresseur du logiciel. La Figure 5. 3b (configuration 2) représente la simulation d'un compresseur à trois étages (choix arbitraire) avec refroidisseurs intermédiaires et une efficacité isentropique de 65%. Nous avons déterminé un taux de compression $\tau_{compression}$ pour chaque étage du compresseur selon l'équation usuelle 5.1 pour l'exemple d'un séparateur à 4 MPa et une pression de fractionnement de 10 MPa (soit un taux de compression global égal à 2,5) :

$$\tau_{compression} = \frac{Pression}{Pression_{i-1}} = \sqrt[NET]{\frac{Pression_{sortie}}{Pression_{entrée}}} = \sqrt[3]{\frac{10}{4}} = 1{,}49 \qquad 5.1$$

De plus après chaque étage, un refroidisseur permet au CO_2 de revenir à la température d'entrée du compresseur (soit 40°C ici). Les conditions sont schématisées sur le schéma suivant :

$$4\,MPa \Rightarrow \quad 5{,}43\,MPa \quad \Rightarrow \quad 7{,}37\,MPa \quad \Rightarrow 10\,MPa$$
$$40°C \quad \Rightarrow (70°\mathrm{C} \Rightarrow 40°C) \quad \Rightarrow (69°\mathrm{C} \Longrightarrow 40°C) \quad \Rightarrow 65°C$$
$$Etage\ 1 \Rightarrow \quad Etage\ 2 \Rightarrow Etage\ 3$$

La Figure 5. 3c (configuration 3) présente le cycle avec pompage liquide comprenant un condenseur, une pompe, (efficacité isentropique de 65%) et un échangeur aval de réchauffage pour amener le CO_2 à la température d'extraction.

Note : dans la nomenclature du logiciel *ProSim Plus*, un échangeur simple, à température de consigne fixée, est désigné comme « consignateur de température ».

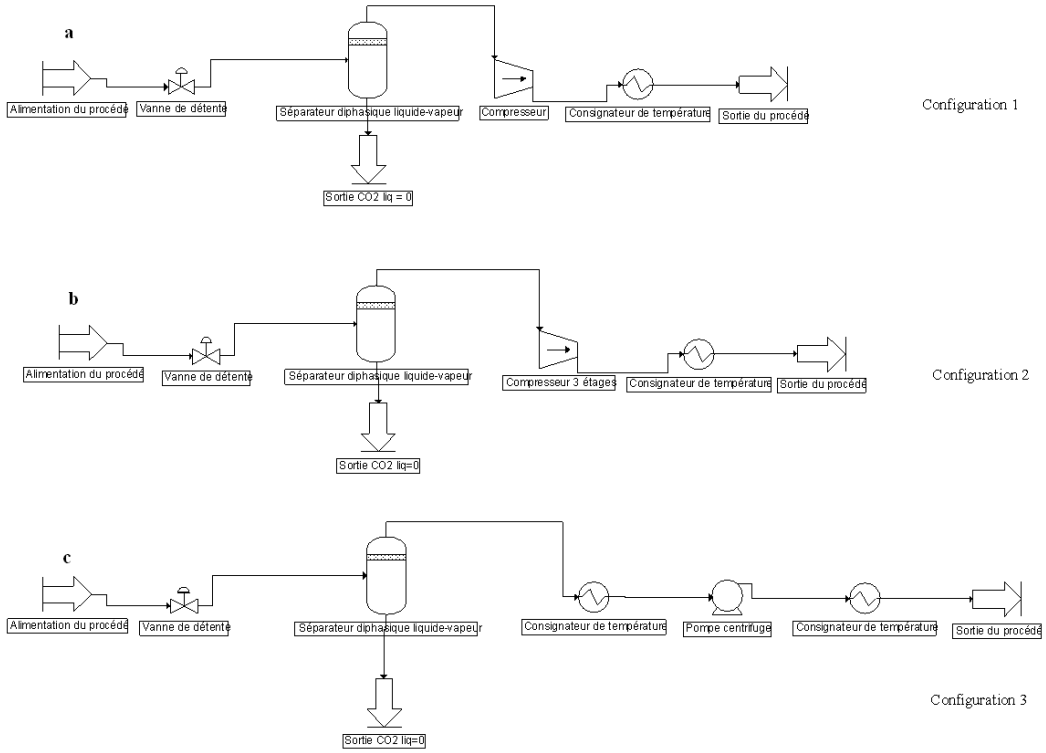


Figure 5. 3. Schémas de simulation du cycle de récupération et du cycle de régénération dans le cas d'un compresseur (a), d'un compresseur multi-étagé (b) et d'une pompe (c)

Les résultats de simulation sont présentés dans le Tableau 5. 2 en \$/tonne de CO_2 recyclé pour chaque configuration.

Tableau 5. 2. Résultats de simulation du cycle de régénération et de récupération du CO_2 pur à 40°C

Conditions de simulation				*Coût total en $/tonne de CO_2 recyclé*		
$T_{entrée\ cycle}$ (°C)	$P_{entrée\ cycle}$ (MPa)	$P_{séparateur}$ (MPa)	$T_{séparateur}$ (°C)	Compresseur 1 étage	Compresseur 3 étages	Pompe
40	10	2	40	4,259	3,696	5,803
40	10	4	40	2,627	2,373	3,554
40	10	6	40	1,682	1,600	3,172
40	15	2	40	5,384	4,353	5,871
40	15	4	40	3,559	2,940	3,631
40	15	6	40	2,469	2,083	3,248
40	20	2	40	6,124	4,557	5,938
40	20	4	40	4,155	3,240	3,708
40	20	6	40	2,959	2,343	3,323

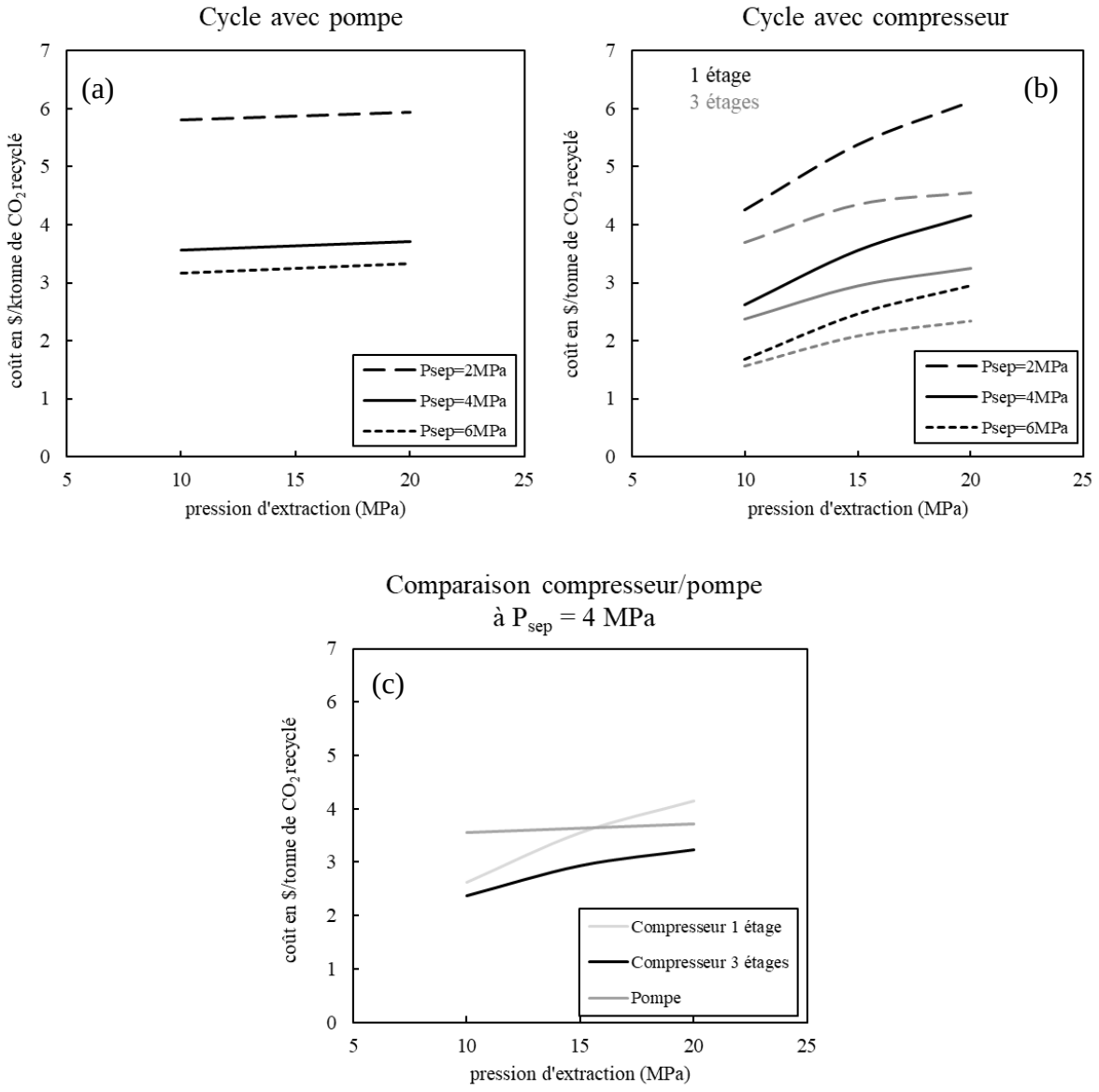


Figure 5. 4 Simulation du cycle de récupération/régénération du CO_2 pur. Comparaison entre cycle avec compresseur et pompe

Les demandes énergétiques des différents appareillages pour chaque cycle entraînant les coûts énergétiques décrits dans le Tableau 5. 2 sont détaillées équations 5.2 et 5.3 pour le cycle avec pompe et compresseur respectivement.

$$Demande\ énergétique_{cycle\ avec\ pompe} = Q_{séparateur} + W_{groupe\ froid} + W_{pompe} + Q_{échangeur} \quad 5.2$$

$$Demande\ énergétique_{cycle\ avec\ compresseur} = Q_{séparateur} + W_{compresseur} + Q_{refroidisseurs} + Q_{échangeur} \quad 5.3$$

La Figure 5. 4a représente le coût en \$/tonne de CO_2 recyclé pour un cycle de régénération avec une pompe à 40°C en fonction de la pression d'extraction pour différentes pressions de séparateur. On constate que l'augmentation de la pression d'extraction entre 10 et 20 MPa n'entraîne pas une augmentation significative du coût énergétique. Par exemple, pour une pression de séparateur de 4 MPa (2ième et 8ième ligne du Tableau 5. 2), le coût est de 3,554\$/t de CO_2 à 10 MPa et de 3,708\$/t de CO_2 à 20 MPa. En effet, entre 10 et 20 MPa, le coût du séparateur est augmenté (dans un cas, on dépressurise le CO_2 dans le séparateur de 10 MPa à 4 MPa soit un coût de 1,288\$/t de CO_2 et dans l'autre cas, de 20 MPa à 4 MPa, soit un coût de 1,606\$/t de CO_2), le coût électrique de la pompe est plus important (0,172\$/t de CO_2 à 10 MPa et 0,459\$/t de CO_2 à 20 MPa), le coût du condenseur est identique (soit 1,364\$/t de CO_2). Au niveau du coût de l'échangeur, quand on veut une pression de travail de 10 MPa, la température de sortie de la pompe est aux alentours de 12°C et aux alentours de 22°C quand on souhaite une pression de 20 MPa par conséquent le chauffage dans l'échangeur de chaleur est moindre à 20 MPa (0,730\$/t de CO_2 à 10 MPa et 0,279\$/t de CO_2 à 20 MPa). Les augmentations et les diminutions des coûts, dans les conditions étudiées, se compensent et, par conséquent, quand on augmente la pression entre 10 et 20 MPa, le coût énergétique n'est pas augmenté significativement. Cependant, on remarque une augmentation incontestable du coût lorsque la pression du séparateur est de 2 MPa. Dans ce cas, en effet, le coût de la configuration avec la pompe est principalement lié à la consommation du groupe froid qui doit alors fonctionner à basse température, du fait de la faible valeur de la pression en sortie du séparateur, pour condenser le CO_2. En effet, lorsque la pression du séparateur est inférieure à 4 MPa, la température de consigne dans le condenseur doit être négative : -6°C pour une pression de séparateur de 3 MPa (température de bulle à cette pression-là) et -20°C pour une pression de séparateur de 2 MPa, par conséquent le coût du groupe froid augmente selon le Tableau 5. 1.

Concernant la Figure 5. 4b qui présente le coût énergétique pour un cycle de régénération avec compresseur (comparaison entre un compresseur mono-étagé et multi-étagé), on constate que

le coût est moins élevé que le coût engendré par une pompe dans la plupart des cas étudiés. On remarque aussi que le compresseur multi-étagé entraîne des coûts énergétiques plus faibles dans tous les cas simulés. Contrairement au cycle avec pompe, le coût énergétique augmente quasi-linéairement avec la pression d'extraction. La pression du séparateur a une grande influence sur le coût car cela conditionne directement la puissance nécessaire au compresseur et que le coût global est dominé par le fonctionnement de ce dernier.

Enfin, la Figure 5. 4c, montre la comparaison directe entre le cycle avec compresseur (mono et multi-étagé) et la pompe, pour une pression de séparateur fixée à 4 MPa. On remarque bien le coût quasiment constant lié dans le cas du cycle avec pompe. Le coût du cycle avec compresseur à 3 étages est toujours inférieur aux coûts des deux autres configurations. Pour une pression d'extraction de 20 MPa, le coût d'un compresseur à 1 étage est supérieur aux coûts des autres configurations.

On remarque que les conclusions de cette étude énergétique préliminaire diffèrent des conclusions de l'analyse exergétique de Smith *et al.* [69] (rappelons cependant que le critère de comparaison est différent, minimisation de la perte exergétique ou de la consommation énergétique) et que dans les gammes de pression et de températures considérées ici, l'analyse du coût énergétique est clairement en faveur de l'utilisation d'un compresseur (à un ou trois étages) qui entraîne un coût énergétique moins important qu'un cycle avec condenseur et pompe.

Dans les travaux de Del Valle *et al.* [190], on peut trouver le coût énergétique du cycle du CO_2 avec pompe comme étant de 5,94 US$/t de CO_2. Le coût énergétique déduit de notre étude se situe plutôt autour de 3 US$/t de CO_2. Leurs conditions d'étude sont : $P_{amont\ pompe}$=6,4 MPa, T_{amont}=10°C et $P_{aval\ pompe}$=30 MPa, $T_{aval\ pompe}$=36°C, la température de fractionnement étant de 40°C. Ils donnent également la demande énergétique en kJ/kg de CO_2 en fonction du chauffage (195,6 kJ/kg de CO_2), du refroidissement (-222,1 kJ/kg de CO_2) et du pompage du CO_2 (26,5 kJ/kg de CO_2) dans le cycle solvant. En simulant les mêmes conditions avec *ProSim Plus* on trouve une demande énergétique de chauffage de 210 kJ/kg de CO_2, une quantité de chaleur liée au refroidissement de -223 kJ/kg de CO_2 et un travail de pompage (efficacité isentropique de 85%) de 31 kJ/kg de CO_2 soit des flux énergétiques en kJ/kg de CO_2 très comparables à leurs résultats. La différence de prix en US$/t de CO_2 s'explique du fait de la différence de prix de l'eau de refroidissement (19 US$/GJ dans leur cas contre 5 US$/GJ dans notre cas).

Dans la suite de l'étude, nous allons tout d'abord étendre l'analyse énergétique au procédé complet de fractionnement supercritique d'une solution aqueuse diluée d'acide acétique. Nous réaliserons ensuite l'analyse énergétique du procédé de distillation assurant les mêmes performances de séparation afin de comparer ces deux procédés en termes de demande énergétique.

5.3. Analyse énergétique du procédé complet de fractionnement supercritique

L'analyse énergétique du procédé de fractionnement a été réalisée par simulation avec le logiciel *ProSim Plus* déjà présenté dans ce travail. Le modèle thermodynamique SRK-PSRK-UNIQUAC, déjà présenté dans le chapitre 2, a été utilisé pour le calcul des équilibres entre phases et des propriétés du mélange CO_2-eau-acide acétique, le modèle GC-PPC-SAFT n'étant pas adapté au vu du temps calcul nécessaire pour la simulation du procédé complet.

Dans le chapitre 4, nous avons utilisé un séparateur idéal en tête de colonne, ce qui était une simplification acceptable car nous étions focalisés sur la partie extraction et non sur le cycle de régénération du CO_2. Pour calculer le coût énergétique lié au procédé de fractionnement supercritique dans son fonctionnement réel, nous avons décidé d'utiliser deux et trois séparateurs non idéaux en tête de colonne. En effet, une vision simpliste indique que l'utilisation du CO_2 comme solvant présente l'avantage de récupérer le produit dépourvu de solvant par décompression. Cependant, cette étape de décompression n'est pas parfaite et on constate une récupération imparfaite du produit en sortie vapeur du ou des séparateurs. Ceci est dû, d'une part, aux équilibres thermodynamiques (dépendant de la pression et de la température des séparateurs) et d'autre part, à un entrainement mécanique, dépendant de la technologie de séparation mécanique des phases dans le séparateur. Nous ne considèrerons pas ici cette dernière cause de récupération imparfaite et considérerons une séparation uniquement régie par les équilibres thermodynamiques.

Nous avons choisi de mettre en place deux séparateurs dans un premier temps car malgré l'optimisation manuelle de la température et de la pression du premier séparateur, 18,6% de l'acide acétique entrant dans le séparateur sortait avec le CO_2 en tête de séparateur. Grâce au deuxième séparateur, nous récupérons 71,3% de ces 18,6%. Il reste cependant une perte de 5,3% de l'acide dans le courant CO_2. C'est pourquoi, dans un second temps, nous avons mis en place un troisième séparateur. Grâce à ce troisième séparateur, nous perdons seulement 2,7%

de l'acide dans le courant CO_2. Les résultats avec deux et trois séparateurs sont présentés dans le Tableau 5. 3.

Nous avons également optimisé manuellement la température et la pression du dernier séparateur. La pression imposée dans ce dernier séparateur (deuxième ou troisième en fonction de la configuration) ne doit pas être trop faible pour minimiser les coûts de recompression par le compresseur ou par la pompe pour le recyclage du solvant.

Nous avons choisi de faire fonctionner la colonne à 45°C, 10 MPa avec un taux de solvant de 10 puisque c'est l'ordre de grandeur du débit de solvant qui permet d'obtenir les performances de séparation envisagées, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent. La solution d'alimentation à traiter est une solution à 95% massique d'eau, 5% massique d'acide acétique avec un débit arbitraire F=10 kg/h.

La Figure 5. 5 représente le schéma complet du procédé de fractionnement supercritique avec trois séparateurs et un compresseur multi-étagé (3 étages) pour le recyclage du solvant et le schéma de procédé avec condenseur et pompe est présenté en Figure 5. 6.

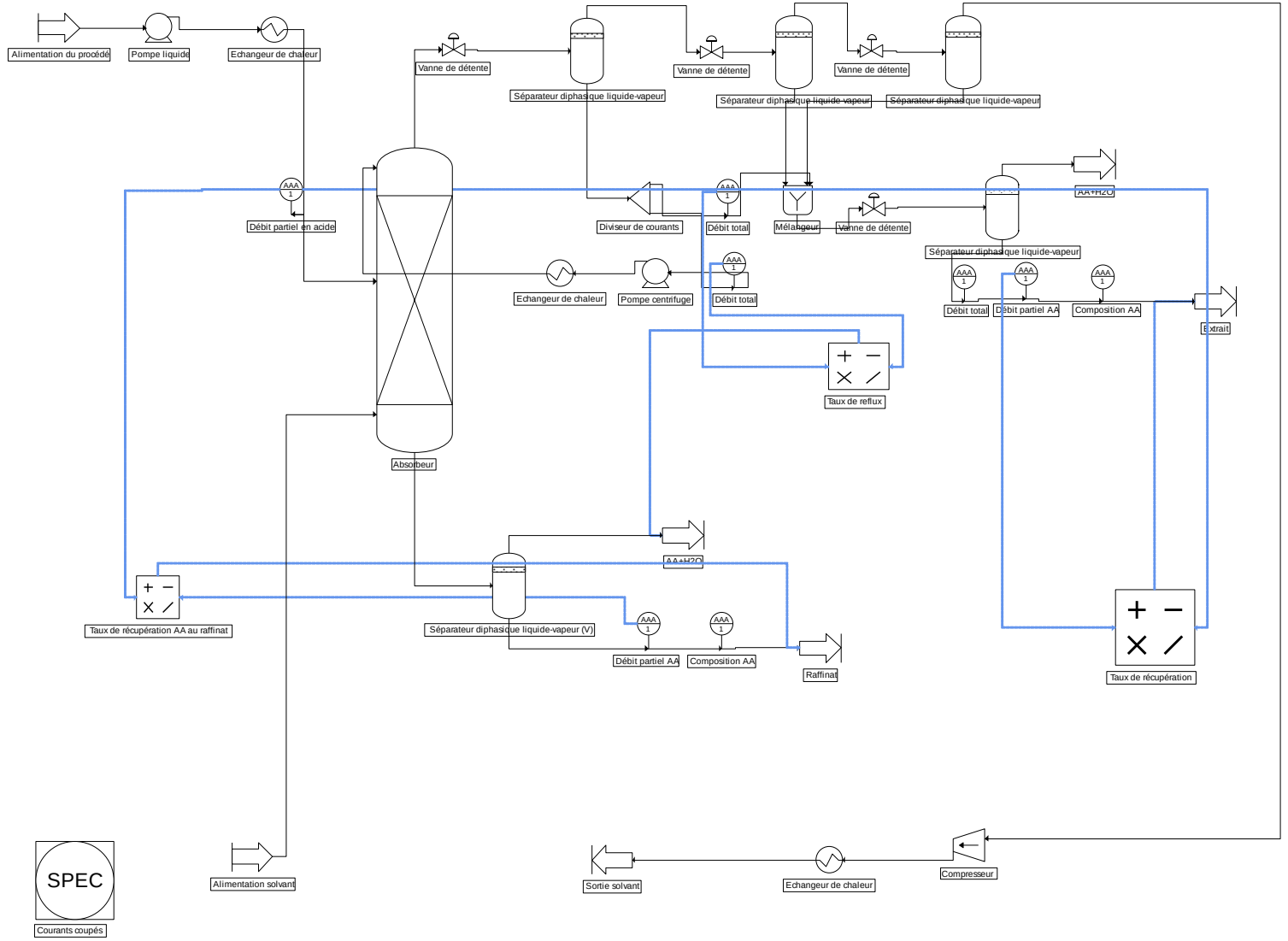


Figure 5. 5. Schéma de simulation complet du procédé de fractionnement supercritique avec compresseur pour recyclage du solvant

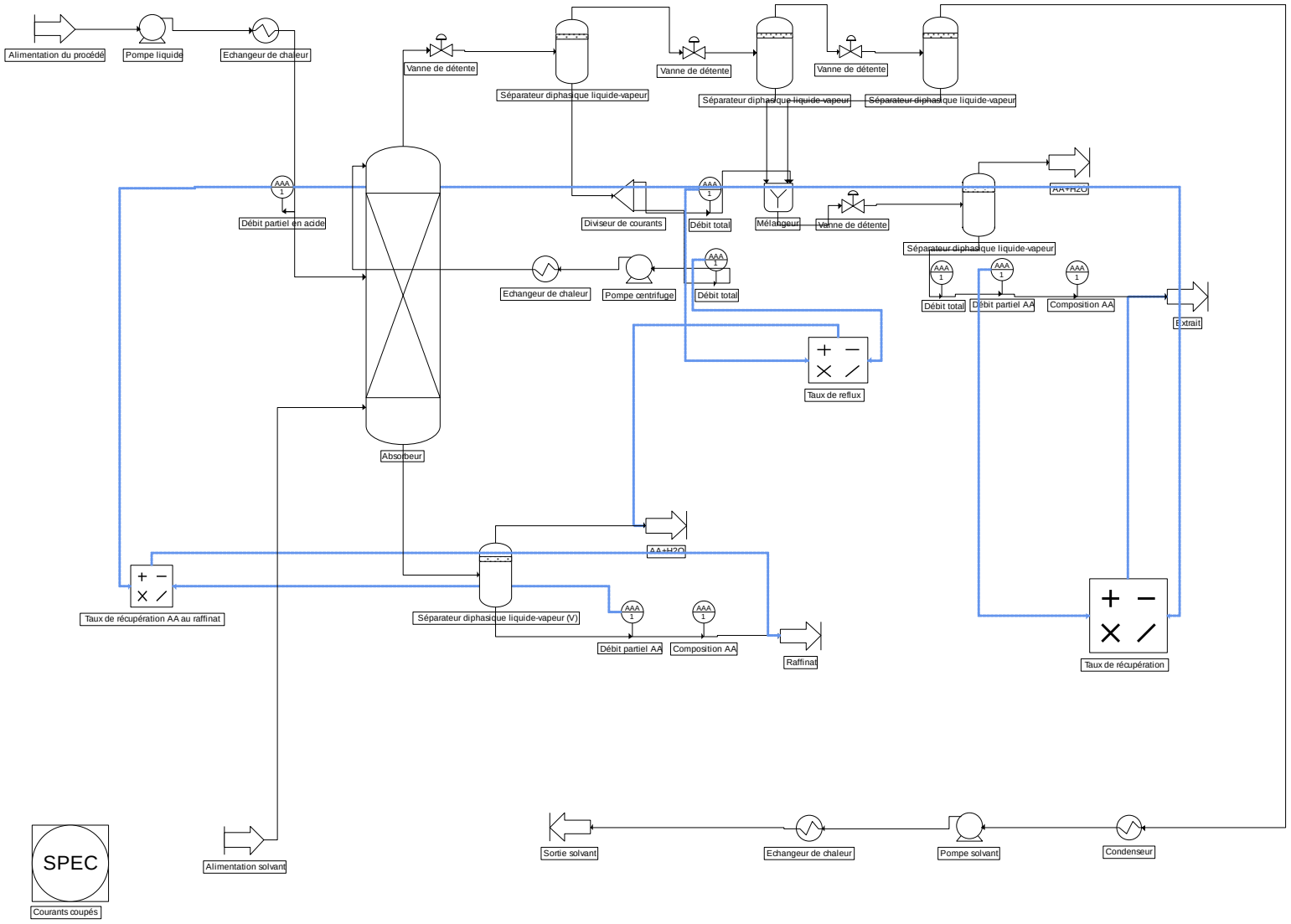


Figure 5. 6. Schéma de simulation complet du procédé de fractionnement supercritique avec pompe et condenseur pour recyclage du solvant

Nous allons décrire un peu plus précisément ces différents schémas de simulation du procédé complet de fractionnement supercritique.

Le module SPEC présent dans la partie inférieure des deux figures est primordial car le schéma de procédé complet présente une boucle pour le reflux, et ce module est utilisé pour résoudre les problèmes de recyclage. En bleu, sont représentés les courants d'information, reliés directement à des manipulateurs de courant pour avoir accès à des valeurs calculées directement à partir des valeurs de sortie des modules de simulation, comme le taux de récupération ou le taux de reflux.

Le contacteur est simulé grâce à un module du logiciel *ProSim Plus* de type « Absorbeur » qui comprend 20 étages théoriques dont 10 étages d'enrichissement. La température de travail est de 45°C et la pression de 10 MPa. Les valeurs des températures et pressions des séparateurs de tête ont été optimisées « manuellement » de sorte à récupérer le plus d'acide acétique possible en pied de séparateur. Ainsi, le premier séparateur est à une pression de 4,4 MPa et à une température de 37°C, le second séparateur est à 3,5 MPa, 17°C, le troisième séparateur à 3 MPa, 8°C. Des simulations ont aussi été réalisées avec seulement les deux premiers séparateurs (dans ce cas, le second séparateur est à 3 MPa, 17°C). Le séparateur en pied de colonne est à 0,1 MPa, 20°C (simple évaporateur).

Le taux de reflux dans la colonne a été optimisé manuellement pour atteindre la pureté en acide à l'extrait la plus élevée. Il est égal à 50 approximativement dans la configuration avec 3 séparateurs et à 30 approximativement dans la configuration avec 2 séparateurs. Le taux de reflux a été ajusté de manière à obtenir la même pureté dans chaque configuration soit 77% massique en acide acétique à l'extrait.

Le taux de solvant est de 10 pour chaque procédé présenté (soit 100 kg/h de CO_2 en entrée de colonne).

La fraction massique en acide acétique approximative obtenue est de 77% à l'extrait. Le taux de récupération de l'acide acétique en sortie de colonne est de 31 %. Le taux de récupération global sur le procédé quant à lui dépend de la présence ou non du troisième séparateur. Avec deux séparateurs, comme dit précédemment, on perd un peu plus de 5% d'acide dans le cycle de récupération par conséquent le taux de récupération global est de 23% approximativement. Avec trois séparateurs, on perd 2 fois moins d'acide c'est-à-dire 2,5%, on a donc un taux de récupération global de 27%.

Une pureté plus élevée n'a pas pu être obtenue malgré de nombreux essais de simulation. Nous avons pu voir dans le chapitre 4, que dans ces conditions, un extrait contenant plus de 90% d'acide acétique pouvait être obtenu. Ceci est dû à la présence des séparateurs non idéaux en tête, une fraction moins importante en acide est renvoyée dans le reflux externe et par conséquent une pureté moins élevée est obtenue à l'extrait.

Pour des raisons de non-convergence de la simulation, le recyclage du CO_2 a été mis en place « artificiellement ». En effet, l'entrée de CO_2 dans la colonne ne correspond pas à la sortie du dernier séparateur (après passage dans la pompe ou le compresseur). Par conséquent, ces simulations ne représentent pas complètement le procédé car, en réalité, le CO_2 recyclé en entrée de colonne contient une faible fraction résiduelle d'acide et d'eau.

Le compresseur (Figure 5. 5) est un compresseur multi-étagé (3 étages) avec refroidisseurs intermédiaires. Le premier étage du compresseur est à 4,48 MPa et le second étage du compresseur est à 6,69 MPa (même taux de compression de 1,5 à chaque étage, selon équation 5.1). Le choix de 3 étages est un choix arbitraire.

Dans le cycle avec pompage liquide, le condenseur précédant la pompe (Figure 5. 6) sous refroidi le CO_2 à une température de -6°C pour un bon fonctionnement de cette pompe (dernier séparateur à 3 MPa dans chaque configuration).

Tableau 5. 3. Résultats de la simulation du procédé de fractionnement supercritique

	Avec compresseur (3 étages) 2 séparateurs		***Avec compresseur (3 étages) 3 séparateurs***		***Avec condenseur + pompe 2 séparateurs***		***Avec condenseur + pompe 3 séparateurs***	
Pompe liquide (1 à 10 MPa)	0,33 kWh/kg	0,020$ Electricité	0,33 kWh/kg	0,020$ Electricité	0,33 kWh/kg	0,020$ Electricité	0,33 kWh/kg	0,020$ Electricité
Echangeur liquide (20°C à 45°C)	2,35 kWh/kg	0,066$ Vapeur BP	2,35 kWh/kg	0,066$ Vapeur BP	2,35 kWh/kg	0,066$ Vapeur BP	2,35 kWh/kg	0,066$ Vapeur BP
Compresseur (3 MPa à 10 MPa)	14,01 kWh/kg -16,30 kWh/kg (refroidisseurs intermédiaires)	0,847$ Electricité 0,021$ Eau de réfrigération	12,11 kWh/kg -9,62 kWh/kg (refroidisseurs intermédiaires)	0,732$ Electricité 0,012$ Eau de réfrigération	-	-	-	-
Pompe solvant (3 MPa à 10 MPa)	-	-	-	-	2,09 kWh/kg	0,126$ Electricité	1,76 kWh/kg	0,107$ Electricité
Condenseur avant pompe (17°C à -6°C)	-	-	-	-	-52,22 kWh/kg	1,087$ Groupe froid	-42,22 kWh/kg	0,879$ Groupe froid
Echangeur après pompe/compresseur (à 45°C)	-19,28 kWh/kg	0,025$ Eau de réfrigération	-18,79 kWh/kg	0,024$ Eau de réfrigération	28,56 kWh/kg	0,800$ Vapeur BP	24,16 kWh/kg	0,677$ Vapeur BP
Séparateur diphasique tête 1 (4,4 MPa, 37°C)	23,11 kWh/kg	0,647$ Vapeur BP	19,50 kWh/kg	0,546$ Vapeur BP	23,10 kWh/kg	0,647$ Vapeur BP	19,49 kWh/kg	0,546$ Vapeur BP
Séparateur diphasique tête 2 (3 MPa, 17°C) si 2 sep (3,5 MPa, 17°C) si 3 sep	-1,32 kWh/kg	0,002$ Eau de réfrigération	-2,37 kWh/kg	0,003$ Eau de réfrigération	-1,32 kWh/kg	0,002$ Eau de réfrigération	-2,37 kWh/kg	0,003$ Eau de réfrigération
Séparateur diphasique tête 3 (3 MPa, 8°C)	-	-	0,60 kWh/kg	0,001$ Eau de réfrigération	-	-	-0,60 kWh/kg	0,001$ Eau de réfrigération

Tableau 5.3. Résultats de la simulation du procédé de fractionnement supercritique (suite)

Suite	***Avec compresseur (3 étages) 2 séparateurs***		***Avec compresseur (3 étages) 3 séparateurs***		***Avec condenseur + pompe 2 séparateurs***		***Avec condenseur + pompe 3 séparateurs***	
Pompe reflux (10 MPa)	0,02 kWh/kg	0,001$ Electricité	0,01 kWh/kg	0,001$ Electricité	0,02 kWh/kg	0,001$ Electricité	0,01 kWh/kg	0,001$ Electricité
Echangeur reflux (45°C)	0,03 kWh/kg	0,001$ Vapeur BP	0,02 kWh/kg	0,001$ Vapeur BP	0,03 kWh/kg	0,001$ Vapeur BP	0,02 kWh/kg	0,001$ Vapeur BP
Séparateur diphasique pied (0,1 MPa, 20°C)	-2,78 kWh/kg	0,004$ Eau de réfrigération	-2,35 kWh/kg	0,003$ Eau de réfrigération	-2,78 kWh/kg	0,004$ Eau de réfrigération	-2,35 kWh/kg	0,003$ Eau de réfrigération
TOTAL (/kg de produit)	**79,51 kWh**	**1,632$**	**66,90 kWh**	**1,395$**	**112,64 kWh**	**2,753$**	**94,30 kWh**	**2,289$**

Les résultats sont présentés dans le Tableau 5. 3 comparant le coût énergétique du cycle avec compresseur et celui avec condenseur + pompe pour une configuration avec 2 et 3 séparateurs en tête. Ces résultats sont ramenés par kg de produit (acide acétique) effectivement récupéré dans le cycle.

De ce fait, dans le cas de 2 séparateurs, le taux de récupération en acide à l'extrait étant moins élevé que dans le cas de 3 séparateurs (23% dans le cas de 2 séparateurs et 27% dans le cas de 3) cela entraîne un coût énergétique par kg de produit plus élevé.

Tout comme les résultats préliminaires avec du CO_2 pur présentés dans le Tableau 5. 2, le cycle avec compresseur (1,4$/kg de produit pour la configuration avec 3 séparateurs) est largement préférable par rapport à celui de la pompe (2,3$/kg de produit avec le même nombre de séparateur).

Au niveau de la configuration avec compresseur, le compresseur lui-même et le premier séparateur diphasique en tête représentent les coûts énergétiques les plus importants. Pour la configuration avec condenseur + pompe, trois modules se démarquent vis-à-vis du coût énergétique, les échangeurs encadrant la pompe (le condenseur précédant la pompe et l'évaporateur suivant la pompe) ainsi que le premier séparateur diphasique en tête.

Pour comparer avec la distillation, nous allons donc choisir la configuration la plus favorable, celle avec compresseur multi-étagé et 3 séparateurs en tête.

5.4. Analyse énergétique du procédé de distillation

L'étude du procédé de distillation va se diviser en trois parties. La première partie mettra en place le modèle thermodynamique. Ensuite, la colonne de distillation sera pré-dimensionnée par la méthode conventionnelle de Mac Cabe et Thiele pour initialiser les données nécessaires au simulateur, puis nous évaluerons les résultats des simulations en termes de coût énergétique.

5.4.1. Etude thermodynamique

Pour décrire correctement le comportement du système eau-acide acétique dans les conditions de pression et de température de l'opération de distillation, nous avons dû, en premier lieu, choisir un modèle thermodynamique approprié et, en utilisant le logiciel *Simulis Thermodynamics*, identifier les coefficients d'interaction binaire adéquats. Pour cette étude, nous avons choisi une approche hétérogène c'est-à-dire que la phase vapeur et la phase liquide sont représentées par des modèles différents (contrairement à l'approche homogène choisie et décrite dans le chapitre 2).

La phase liquide est représentée par un modèle de coefficients d'activité alors que la phase vapeur est représentée par une équation d'état, c'est-à-dire que la fugacité du constituant i est calculée de manière différente dans les deux phases. Le domaine d'application de cette approche hétérogène est celui des systèmes impliquant des molécules pouvant conduire à des associations, pour des températures pouvant aller jusqu'à 200°C et pour des pressions inférieures à 1,5 MPa.

Concernant la phase liquide et le calcul du coefficient d'activité des constituants γ_i (équation 5.4), nous avons choisi d'utiliser le modèle *UNIQUAC*.

$$f_i^L = x_i \gamma_i(T, P, x) f_i^{0L}(T, P) \qquad 5.4$$

Concernant la phase vapeur, nous avons sélectionné le modèle *Association (polymérisation)* [191]. En effet, comme nous l'avons précisé dans le chapitre 2, paragraphe 2.2.2, l'acide acétique a tendance à former des dimères en phase vapeur dus à une liaison hydrogène entre deux molécules d'acide acétique (dimérisation directe dont l'équilibre est représenté par l'équation 5.5).

$$2\,A \leftrightarrow A2 \quad K_A = f(T) \qquad 5.5$$

où K_A représente la constante d'équilibre

L'équilibre physique peut être déterminé par l'équation 5.6 :

$$y_i P = x_i \gamma_i(T, x) P_i^S(T) \qquad 5.6$$

La pression de vapeur saturante P_i^S est calculée selon l'équation 5.7. Les coefficients a_i sont disponibles dans le logiciel *Simulis Thermodynamics*.

$$lnP_i^S(T) = a_{1,S} + \frac{a_{2,S}}{T} + a_{3,S} lnT + a_{4,S} T^{a_{5,S}} \qquad 5.7$$

Cependant pour des constituants formant des dimères en phase vapeur, les équilibres physique et chimique doivent être pris en compte. Par conséquent un terme correctif $\phi_i^{V,S}$ a été ajouté à l'équation 5.4 pour prendre en compte l'équilibre de dimérisation (équation 5.8) :

$$y_i \frac{\phi_i^V(T, P, y)}{\phi_i^{V,S}(T, P_i^S(T))} P = x_i \gamma_i(T, x) P_i^S(T) \qquad 5.8$$

Le terme correctif nommé coefficient de fugacité vapeur du constituant i à sa pression de vapeur saturante est calculé selon l'équation 5.9 :

$$\phi_i^{V,S} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4K(T)P_i^S(T)}}{2K(T)P_i^S(T)} \quad 5.9$$

Dans le logiciel *Simulis Thermodynamics*, pour certains acides comme l'acide acétique, l'acide formique, l'acide butyrique et d'autres, deux coefficients A_{ii} et B_{ii} sont renseignés et ont été obtenus grâce aux données de la DECHEMA. Grâce à ces deux coefficients, la constante d'équilibre chimique peut être calculée selon l'équation 5.10.

$$log_{10}K_A = A_{ii} + \frac{B_{ii}}{T} \quad 5.10$$

Avec T en Kelvin.

Pour l'acide acétique, $A_{ii} = -10{,}421$ et $B_{ii} = 3166$ (les valeurs fournies doivent être utilisées dans l'équation 5.9 avec des valeurs de pressions exprimées en mmHg).

Nous avons vu dans le chapitre 2 que le calcul des enthalpies était primordial pour l'évaluation des coûts énergétiques, essentiellement liés à des flux de chaleur dans le cas de la distillation. Pour cette partie sur le procédé de distillation, où nous avons utilisé une approche hétérogène, le calcul des enthalpies est quelque peu différent que celui présenté dans le chapitre 2 pour l'approche homogène.

L'ensemble des expressions décrites ont été établies en supposant que l'état de référence est toujours le fluide à l'état gaz parfait. Le terme correctif pour une vapeur est calculé à partir d'une équation d'état. Pour les constituants purs liquides, le terme correctif est, en général, calculé par différentiation des fugacités état-standard.

L'expression générale pour le calcul de l'enthalpie d'une vapeur réelle est la suivante (équation 5.11) :

$$H^V(T,P,y) = H^*(t,y) + (H - H^*)_{T,P,y} \quad 5.11$$

où H* est l'enthalpie du fluide état gaz parfait calculée par l'équation 5.12 :

$$H_i^*(T) = \int_{T_i}^{T} C_{pi}^* dT \quad 5.12$$

et (H-H*) est l'enthalpie molaire résiduelle d'une vapeur de composition y à la température T et la pression P par rapport à l'enthalpie du fluide état gaz parfait H* à la même température et composition. Ce terme est obtenu à partir d'une équation d'état par l'équation 5.13 :

$$(H - H^*)_{T,P,y} = \int_0^P \left\{ V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,y} \right\} dP \qquad 5.13$$

Pour la phase liquide, l'enthalpie est calculée selon l'équation 5.14 :

$$h^L(T,P,x) = \sum_{i=1}^{n} x_i h_i^{0L}(T,P) + h^E(T,P,x) \qquad 5.14$$

Dans l'équation 5.14, le premier terme est l'enthalpie du mélange liquide idéal. Le deuxième terme est l'enthalpie d'excès du mélange. Ce terme est négligé dans nos calculs, nous n'en tiendrons donc pas compte dans la suite.

L'enthalpie du constituant i pur liquide est obtenue par la somme de l'enthalpie du fluide pur à l'état gaz parfait à la même température $h_i^*(T)$ et d'un terme correctif calculé par différentiation de la fugacité état standard $f_i^{0L}(T,P)$. L'équation est la suivante (équation 5.15) :

$$h_i^{0L}(T,P) = h_i^*(T) - RT^2 \left(\frac{\partial Ln f_i^{0L}(T,P)}{\partial T} \right)_P \qquad 5.15$$

Le terme f_i^{0L} de fugacité liquide pur état standard est calculé selon l'équation 5.16 :

$$f_i^{0L}(T,P) = \phi_i^{0V}\left(T, P_i^0(T)\right) P_i^0(T) exp\left\{ \frac{v_i^{0L}}{RT}\left(P - P_i^0(T)\right) \right\} \qquad 5.16$$

Si l'on différentie cette expression 5.16 par rapport à la température et en la combinant à l'équation 5.13 on obtient l'équation 5.17 :

$$h_i^{0L}(T,P) = h_i^*(T) + \{h_i^{0V}(T,P_i^0) - h_i^*(T)\} - T\left(v_i^{0V} - v_i^{0L}\right)\frac{dP_i^0}{dT} + \left\{ v_i^{0L} - T\left(\frac{\partial v_i 0L}{dT}\right)_P \right\}(P - P_i^0) \qquad 5.17$$

Avec le second terme calculé par l'équation 5.18 :

$$(h_i^{0V} - h_i^*)_{T,P_i^0} = \int_0^{P_i^0} \left\{ v_i^{0V} - T\left(\frac{\partial v_i^{0V}}{\partial T}\right)_P \right\} dP \qquad 5.18$$

où v_i^{0V} est le volume molaire du constituant i vapeur

Dans l'équation 5.17, le troisième terme représente la chaleur de vaporisation. Le dernier terme représente l'influence de la pression sur l'enthalpie d'un liquide. Ce terme peut être négligé puisque ce type de modèle est limité aux pressions modérées. En effet, ce modèle n'est valable que pour des pressions modérées (inférieures à quelques bars).

Pour déterminer les coefficients d'interaction binaire du modèle UNIQUAC (Tableau 5. 4) pour le système eau-acide acétique nous avons utilisé des données expérimentales issues de la DECHEMA [192] et de la publication de Othmer *et al.* [166] et le même processus que celui décrit dans le chapitre 2 (Fonction Objectif à réduire grâce au solveur).

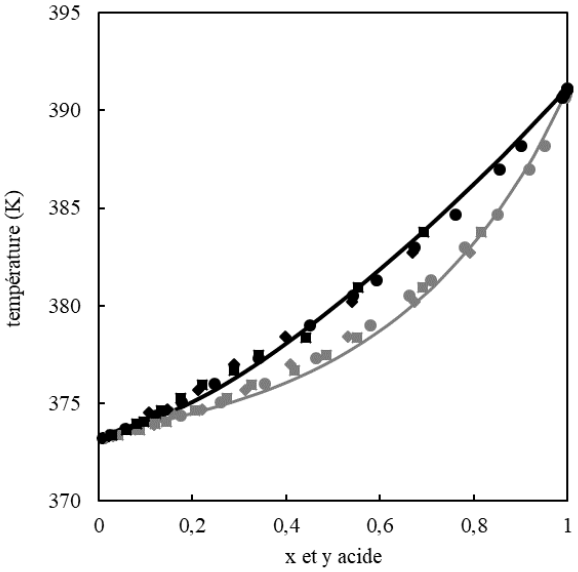


Figure 5. 7. Diagramme d'équilibre de phase à P=0,1 MPa (modèle en trait plein et points expérimentaux issus de la DECHEMA [192])

On observe une bonne adéquation des données expérimentales issues de la DECHEMA avec les valeurs des fractions molaires en acide acétique dans chaque phase calculées par le modèle UNIQUAC (Figure 5. 7).

Tableau 5. 4. Coefficients d'interaction binaire du modèle UNIQUAC pour le binaire eau-acide acétique avec le modèle et AARE (%)

	A_{ij}^0	A_{ji}^0	A_{ij}^T	A_{ji}^T
Coefficients d'interaction binaire	0,7374	0,7566	0,1827	0,4159

	$AARE_{xeau}$ (%)	$AARE_{xacide}$ (%)	$AARE_{yeau}$ (%)	$AARE_{yacide}$ (%)
Eau-Acide acétique	12,1	8,4	10,4	8,3

Cette bonne concordance est quantifiée dans le Tableau 5. 4 où l'on constate que les AARE sont toutes inférieures à 15% et on peut donc conclure que ce modèle représente correctement le comportement expérimental du binaire eau-acide acétique.

5.4.2. Pré-dimensionnement de la colonne de distillation

Afin de fournir les données nécessaires à la mise en œuvre du logiciel de simulation *ProSim Plus*, il convient donc de pré-dimensionner ce procédé (nombre d'étages, taux de reflux…). Pour ce faire, comme nous considérons un simple système binaire eau-acide acétique, nous pouvons utiliser des techniques conventionnelles de génie chimique, telle que la méthode de Mac Cabe et Thiele. Cette méthode est rigoureuse dans le cas où les valeurs des enthalpies molaires de vaporisation des deux constituants sont voisines. Même si ce n'est pas le cas pour le système considéré ici (ΔHv_{acide} = 23,4 kJ/mol et ΔHv_{eau} = 40,7 kJ/mol aux point de bulle des composés), cette méthode est tout à fait adaptée pour pré-dimensionner la colonne. De plus la colonne doit être considérée adiabatique et l'enthalpie de mélange doit être négligée (hypothèses simplificatrices de Lewis).

Cette méthode graphique est basée sur l'utilisation de la courbe d'équilibre isobare reliant les fractions molaires de la vapeur (y) et du liquide (x).

A partir du modèle thermodynamique établi au paragraphe 5.4.1, nous pouvons tracer la cette courbe d'équilibre y en fonction de x du mélange à pression fixée (ici pression atmosphérique). Cette courbe est présentée en Figure 5. 8.

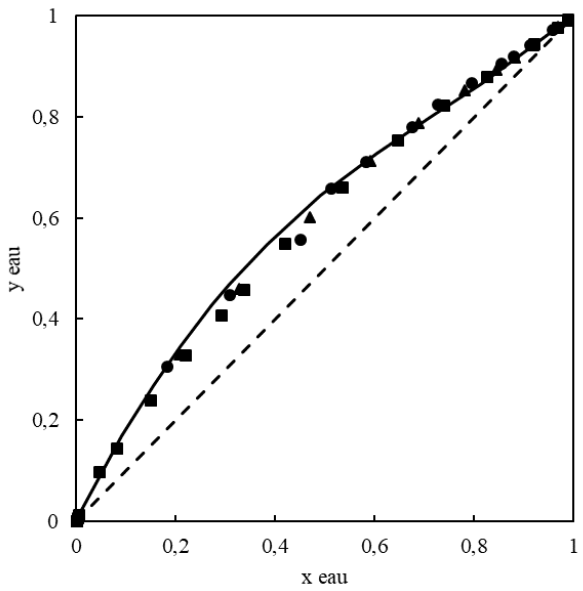


Figure 5. 8. Courbe d'équilibre à 0,1 MPa du mélange eau-acide acétique (molaire), points expérimentaux issus de la DECHEMA [192], trait continu : courbe d'équilibre calculée par UNIQUAC

A partir de ce graphe nous pouvons déterminer le taux de reflux minimum pour atteindre une spécification au distillat D. Pour un taux de reflux généralement choisi entre 1,3 et 1,5 fois la valeur du taux de reflux minimum, on peut évaluer le nombre d'étages théoriques nécessaire.

La spécification principale est celle du résidu en pied de colonne, où l'on doit récupérer l'acide acétique avec une pureté x_W de 77% massique en acide (soit 50% molaire), pour pouvoir comparer avec le produit obtenu par fractionnement supercritique. Concernant la tête de colonne, nous nous sommes arbitrairement fixés une pureté en eau de 99,92% massique (99,98% molaire) soit une fraction molaire en acide de 0,025% (x_D). Cette pureté en tête a été définie pour avoir un taux de récupération de 98,45% en eau en tête de colonne et nous nous sommes aussi imposé un taux de récupération de 98,45% en acide en pied de colonne. Ces deux taux de récupération ont été choisis arbitrairement. Le taux de récupération en pied (taux de récupération de l'acide acétique) est beaucoup plus élevé que celui obtenu lors du fractionnement supercritique mais, dans le cas de la distillation, nous avons constaté qu'un taux de récupération très élevé peut être obtenu sans engendrer un coût énergétique important. C'est pourquoi nous avons décidé d'étudier le procédé avec un taux de récupération de 98,45% en pied.

Nous avons considéré que l'alimentation (10 kg/h soit 0,54 kmol/h d'alimentation à traiter, avec 5% massique d'acide acétique, soit x_F = 1,55% molaire d'acide acétique) était en état de liquide bouillant (choix arbitraire). Les résultats obtenus par cette méthode graphique sont résumés dans le Tableau 5. 5.

Tableau 5. 5. Résultats de pré-dimensionnement du procédé de distillation

	Mac Cabe et Thiele
Taux de reflux minimum (R_{min})	3,17
Taux de reflux (x1,3 R_{min})	4,12
Nombre d'étages minimum	17
Nombre d'étages	28
Nombre d'étages enrichissement	18
Débit d'alimentation (kmol/h)	0,54
Débit de distillat (kmol/h)	0,52
Débit de reflux (kmol/h)	2,14
Débit de résidu (kmol/h)	0,02

On constate avec les résultats présentés dans le Tableau 5. 5 que le taux de reflux R est élevé et entraîne un débit de reflux L (équation 5.20) 4 fois plus élevé que le débit de distillat D. Ce débit de distillat (D) a été trouvé par bilan matière selon l'équation 5.19.

$$D = \frac{F \times (x_F - x_W)}{(x_D - x_W)} \qquad 5.\ 19$$

$$L = R \times D \qquad 5.\ 20$$

A noter que le taux de reflux a été multiplié par 1,3 comme il est d'usage en distillation, en première approximation, lorsque le taux de reflux minimum est compris entre 1 et 4 [193].

On trouve dans la littérature que la distillation n'est pas adaptée pour séparer l'acide acétique de l'eau car elle requiert un taux de reflux important et un nombre d'étages important [121], aux alentours de 30 étages (dont 20 étages d'enrichissement) dans notre cas, soit 10 étages de plus que la colonne de fractionnement supercritique.

L'utilisation de cette méthode graphique peut sembler anachronique et imprécise mais dans le cas présent elle est tout à fait suffisante pour fournir les données de départ nécessaires à la simulation rigoureuse du procédé.

Nous allons dans la suite de ce chapitre étudier l'influence du nombre d'étages de la colonne à distiller sur le coût énergétique du procédé.

5.4.3. Evaluation énergétique du procédé de distillation

Dans le logiciel *Prosim Plus* nous avons mis en place une colonne à distiller avec condenseur total en utilisant les informations issues de la construction de MacCabe et Thiele (nombre d'étages, débit de distillat et débit de reflux) et en imposant (i) une spécification sur la pureté (77% massique en acide au résidu) avec une action sur le débit de reflux et (ii) une spécification sur le taux de récupération de l'acide acétique en pied de 98,45% avec une action sur le débit de distillat. Les résultats du dimensionnement de la colonne et des coûts énergétiques sont présentés dans le Tableau 5. 6.

Tableau 5. 6. Résultat de la distillation avec condenseur total

Résultats de la simulation		
Nombre d'étages	28	
Nombre d'étages d'enrichissement	18	
Taux de reflux	4,20	
Chaleur bouilleur (W)	30512,1	
Chaleur condenseur (W)	30511,9	
Débit distillat (kg/h)	9,36	
Débit résidu (kg/h)	0,64	
Echangeur de préchauffage alimentation (kWh/kg de produit)	1,34	0,037$ Vapeur BP
Chaleur à fournir au bouilleur (kWh/kg de produit)	47,73	1,337$ Vapeur BP
Chaleur à évacuer au condenseur (kWh/kg de produit)	-47,73	0,060$ Eau de réfrigération
TOTAL	**96,79 kWh/kg de produit**	**1,435$/kg produit**

Les coûts liés à la distillation se divisent en 3 contributions, (i) l'échangeur de préchauffage présent en entrée de la colonne de distillation (pour amener le mélange à sa température de bulle) qui représente un coût énergétique faible, (ii) le bouilleur en pied de colonne qui représente le coût énergétique principal et (iii) le condenseur de tête où la chaleur à évacuer est du même ordre de grandeur qu'au bouilleur mais d'un coût bien plus faible. Les résultats sont présentés en kWh/kg d'acide acétique obtenu à 77% massique.

Nous avons voulu étendre cette étude afin d'optimiser le design de la colonne en faisant varier le nombre total d'étages théoriques. Le nombre d'étages d'enrichissement déterminé initialement par la construction de MacCabe et Thiele était de 18 étages sur 28 étages (c'est-à-dire que 64% des étages sont des étages d'enrichissement) et nous avons gardé cette proportion de 64% pour déterminer le nombre d'étages d'enrichissement pour chacune des configurations représentées Figure 5. 9.

Si on fait varier le nombre d'étages de la colonne de distillation et qu'on considère la variation de coût associé (Figure 5. 9), on constate que le coût en $/kg de produit est divisé par trois entre 22 étages et 40 étages car le taux de reflux (valeur associée à côté de chaque condition de simulation sur la Figure 5. 9) est divisé par 6.

Avec un nombre d'étages inférieur à 21 étages, le coût augmente de façon très importante ainsi que le taux de reflux (à ce nombre d'étages minimum, on atteint le taux de reflux maximum et par conséquent un coût énergétique maximal). La séparation peut être assurée malgré un taux de reflux de 2,42 pour 40 étages théoriques. Ce résultat peut paraître surprenant car on utilise un taux de reflux inférieur au taux de reflux minimum trouvé par la construction graphique de MacCabe et Thiele mais dans notre cas la cible de séparation concerne le résidu.

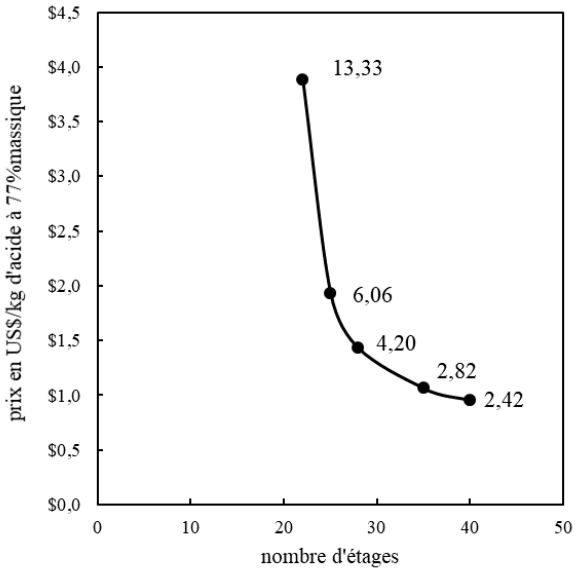


Figure 5. 9. Simulation du procédé de distillation. Coût par kg d'acide acétique à 77% massique en fonction du nombre d'étages. Le nombre à côté de chaque point représente le taux de reflux

5.5. Comparaison entre les procédés de fractionnement et de distillation

Nous allons maintenant comparer en termes de coût par utilité les deux procédés étudiés (Tableau 5. 7).

Tableau 5. 7. Comparaison des coûts pour les différentes configurations étudiées

Coût par utilité ($/kg de produit)	*Fractionnement supercritique (compresseur 3 étages) 3 séparateurs en tête*	*Distillation*
Electricité	0,750$	-
Eau de réfrigération	0,043$	0,060$
Vapeur BP	0,602$	1,375$
TOTAL ($/kg de produit)	**1,395$**	**1,435$**

On peut voir dans le Tableau 5. 7 que le fractionnement entraîne un coût énergétique moins élevé de 3% que le procédé de distillation. Cependant, si on augmente le nombre d'étages

théoriques du procédé de distillation et qu'on diminue le taux de reflux (Figure 5. 9), le coût du procédé de distillation devient inférieur à celui du procédé de fractionnement (1,06$/kg de produit pour 35 étages avec un taux de reflux de 2,8 ou encore 0,96$/kg de produit pour 40 étages théorique avec un taux de reflux de 2,42). La différence en termes de coût énergétique entre les deux procédés est très faible et les procédés sont très comparables d'un point de vue énergétique (pour ce cas d'étude) mais il faut bien noter que la distillation permet un taux de récupération (98,5%) largement supérieur à celui du fractionnement (30%).

A noter aussi que dans le cas du fractionnement supercritique le coût principal est un coût de consommation électrique du compresseur alors que dans le cas de la distillation, le coût principal est un coût en vapeur de chauffage au bouilleur.

On peut constater cependant que les coûts des deux procédés sont relativement élevés pour un produit de commodité comme l'acide acétique avec une pureté faible de 77% massique.

On peut aborder la question de l'intégration énergétique en perspectives à ces travaux. En effet Sievers et Eggers en 1996 [194], dans le cas de l'extraction solide-fluide, ont proposé de coupler le condenseur WT3 et l'évaporateur WT2 à l'aide d'une pompe à chaleur (Figure 5. 10).

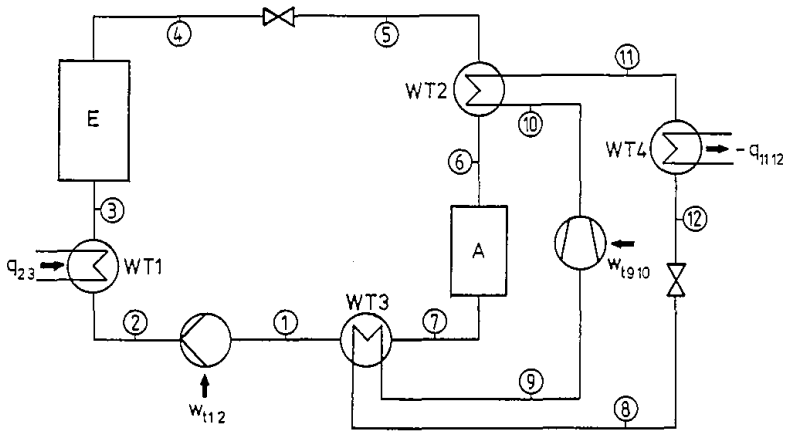


Figure 5. 10. Procédé d'extraction supercritique à 1 étage avec récupération de chaleur par une pompe à chaleur entre le condenseur WT3 et l'évaporateur WT2 [194]

Dans l'évaporateur WT2 (Figure 5. 10), la proportion de liquide du CO_2 est complétement évaporée par un apport de chaleur. Puis le CO_2 est séparé de l'extrait dans le séparateur A.

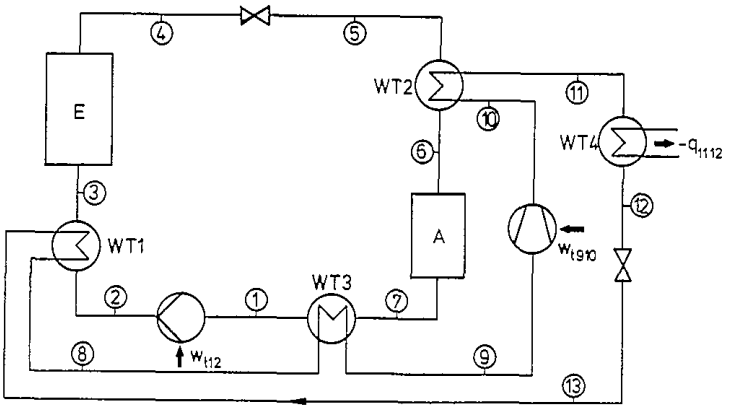


Figure 5. 11. Procédé d'extraction supercritique avec récupération de chaleur par une pompe à chaleur entre le condenseur WT3 et l'évaporateur WT2 ET le condenseur WT3 et l'échangeur de chaleur WT1(schéma issu de [194])

Ces auteurs proposent également de récupérer de l'énergie avec une pompe à chaleur reliée entre le condenseur WT3 et l'échangeur de chaleur WT1 (utile pour amener le CO_2 à la température d'extraction) et avec l'évaporateur WT2 évoqué précédemment. Grâce à cette intégration énergétique, le coût énergétique du procédé d'extraction solide-fluide est alors moins élevé que celui du procédé conventionnel d'extraction solide/liquide.

5.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons réalisé par simulation une étude de la consommation énergétique du procédé de fractionnement supercritique dans le cas du système eau-acide acétique dilué. Dans un premier temps, nous avons étudié le coût énergétique du cycle de récupération (séparateur) et du cycle de régénération (condenseur + pompe ou compresseur) dans le cas du CO_2 pur à 40°C (température usuellement utilisée pour le fractionnement supercritique de solutions aqueuses) à différentes pressions. Cette première étude générique est plus large que le mélange considéré ici et nous renseigne sur le coût en $ par tonne de CO_2 recyclé en fonction de la pression du séparateur, de la pression d'extraction et de l'appareillage utilisé pour le recyclage. Dans cette étude, le cycle avec compresseur et plus particulièrement avec un compresseur multi-étagé avec refroidisseurs intermédiaires, s'est avéré être le moins coûteux énergétiquement. Le coût varie entre 3 et 6$/tonne de CO_2 pour le cycle avec pompe et entre 1 et 6$/tonne de CO_2 pour le cycle avec compresseur à cette température (40°C) en fonction de la pression au niveau du séparateur et de la pression de travail.

Nous avons ensuite considéré le procédé complet de fractionnement supercritique du système eau-acide acétique et avons évalué les coûts énergétiques, coûts principalement liés aux

appareillages de recyclage du solvant. Nous avons étudié différentes configurations avec 2 ou 3 séparateurs en tête de colonne.

Nous avons, par la suite, considéré, pour comparaison, le procédé de séparation par distillation et nous avons calculé les coûts énergétiques de ce procédé pour atteindre le même objectif que celui atteint par le procédé de fractionnement supercritique (soit 77% massique d'acide acétique comme produit final), le taux de récupération de l'acide étant cependant nettement plus élevé grâce à la distillation (98,45%) en comparaison à celui du procédé de fractionnement où un taux de récupération de 30% était obtenu.

Globalement, la comparaison de ces deux procédés indique que la distillation et le fractionnement sont comparables en termes de coût énergétique.

Il faut préciser que cette étude a été faite pour l'acide acétique qui est un produit de commodité, c'est-à-dire avec une faible valeur ajoutée. Nous pouvons constater que le prix reste élevé pour récupérer ce produit de commodité avec une pureté peu élevée.

Notons que la consommation énergétique du procédé de fractionnement supercritique est essentiellement due au fort taux de solvant (autour de 10) nécessaire dans le cas de l'acide acétique car son coefficient de partage est très faible. Cependant les résultats pourraient être très différents si l'on appliquait cette méthodologie dans le cas de molécules possédant un coefficient de partage plus favorable envers le CO_2 et ayant une valeur ajoutée plus élevée.

De plus, la distillation peut être mal adaptée lors de l'utilisation de produit thermosensible par exemple et imposer alors de fonctionner sous vide. Si ces produits thermosensibles sont à hautes valeurs ajoutées, il est alors préférable de se tourner vers le fractionnement supercritique qui a lieu à basse température si le CO_2 est utilisé comme solvant et dont le coût énergétique, d'après cette étude, n'est pas si éloigné de la distillation.

Conclusion et Perspectives

Dans le cadre du fort développement des biotechnologies, l'enjeu autour de la récupération et la purification des produits issus de fermentation devient d'un intérêt majeur. Ces travaux de thèse avaient pour objectif d'évaluer, dans ce contexte, une alternative aux procédés de purification conventionnels : le fractionnement au CO_2 supercritique, une technologie propre et innovante. Ce procédé de séparation est généralement mis en œuvre au sein de colonnes à garnissage fonctionnant à contre-courant. Ainsi, les performances de ce procédé ont-elles été évaluées dans le cas de la récupération de l'acide acétique en solution peu concentrée, qui est la configuration que l'on rencontre dans ces procédés de purification de produits biotechnologiques. Nous avons donc choisi de considérer une solution modèle d'acide acétique à 5% massique pour mimer les bouillons de fermentations.

Afin de réaliser cette étude, nous avons suivi une méthodologie classiquement utilisée dans le domaine de l'extraction liquide-liquide, et basée sur la connaissance du comportement thermodynamique du mélange ternaire, permettant d'évaluer les conditions de procédé les plus favorables, d'un point de vue des paramètres opératoires et des paramètres de fonctionnement tels que le taux de solvant, l'emploi ou non d'un reflux, et le nombre d'étages théoriques nécessaires.

Les principaux résultats et perspectives de ces travaux de thèse, en lien avec les différentes parties abordées dans ce manuscrit, sont détaillés ci-dessous.

Etude thermodynamique du ternaire CO_2-eau-acide acétique

La première partie de ces travaux de thèse a consisté à étudier thermodynamiquement le système ternaire CO_2-eau-acide acétique. En effet, une des difficultés majeures concernant l'étude des procédés de séparation avec un fluide supercritique est la connaissance des équilibres thermodynamiques, qui sont utiles au choix de conditions de séparation favorables et à la compréhension des phénomènes impliqués. Deux modèles thermodynamiques ont été sélectionnés (i) un modèle thermodynamique usuel utilisé à haute pression, une équation d'état (SRK) associée à un modèle de coefficient d'activité (UNIQUAC) et une règle de mélange complexe (PSRK), (ii) un modèle basé sur la thermodynamique statistique, GC-PPC-SAFT. Grâce à l'utilisation de données expérimentales pour régresser les coefficients d'interaction binaires nécessaires à l'utilisation de ces modèles, nous avons pu montrer qu'il était possible

de représenter le comportement expérimental avec une précision satisfaisante, le modèle GC-PPC-SAFT étant de ce point de vue plus performant.

Nous avons vu que selon les conditions de température et pression, le comportement de ce système pouvait conduire à des diagrammes ternaires de Type I ou de Type II, mais que, dans notre cas, ces diagrammes étaient relativement comparables, du fait de l'orientation des conodales du diagramme de Type I et de l'étroite zone d'immiscibilité CO_2-acide acétique qui caractérise le diagramme de Type II. Une cartographie a été réalisée pour connaître le type de diagramme (Type I ou Type II) en fonction des conditions de température et de pression pour ce système.

Dans un second temps, nous avons analysé les courbes de sélectivité et de distribution et en avons déduit des conditions opératoires préférentielles pour le fractionnement supercritique de l'acide acétique : température peu élevée (aux alentours de 313K) et pression modérée (10 à 15 MPa), permettant d'atteindre un bon coefficient de partage de l'acide acétique entre la phase aqueuse et la phase riche en CO_2 tout en limitant la co-extraction de l'eau. A titre d'exemple, la valeur du coefficient de sélectivité est autour de 15 à 313K et 10 MPa et autour de 7 à 353K et 10 MPa.

Bien que le modèle SAFT ait conduit à de meilleurs résultats en ce qui concerne la représentation des équilibres entre phases expérimentaux, il s'est avéré difficilement utilisable pour la simulation complète du procédé, conduisant à des temps de calculs importants et des simulations convergeant difficilement. Compte-tenu du comportement de ce système ternaire et des faibles fractions massiques de soluté dans la phase riche en CO_2, l'utilisation de ce modèle pour la simulation du procédé permettrait cependant d'améliorer la précision des résultats, notamment en ce qui concerne la mise en œuvre du reflux.

Fractionnement supercritique en configuration standard

Le fractionnement supercritique pour la récupération d'acide acétique dilué en solution aqueuse en configuration standard a par la suite été étudié grâce à une campagne expérimentale menée sur un pilote taille laboratoire (colonne de 2m de hauteur et 17mm de diamètre interne) et grâce à deux types de modélisation, une basée sur la notion d'étages théoriques (modèle d'équilibre) et une basée sur un modèle de transfert (ou modèle de non-équilibre).

Expérimentalement, les meilleurs résultats, soit un facteur de concentration « modeste » de 6,5 à 10 MPa, ont été obtenus avec un taux de solvant autour de 12 (en accord avec les limites expérimentales du pilote) pour la température la plus faible qui a pu être testée (40°C). Une

augmentation de la pression améliore les performances de séparation avec un facteur de concentration expérimental de 8,1 à 40°C et 15 MPa (avec un taux de solvant autour de 10).

Cependant, ces faibles performances de séparation ne sont pas surprenantes au vu de l'étude thermodynamique. En effet, une méthode conventionnelle graphique mise en œuvre à partir des diagrammes ternaires a permis d'établir que l'extrait dépourvu de solvant le plus riche en soluté atteignable en configuration standard était peu concentré pour la plupart des conditions opératoires étudiées (autour de 60%, c'est-à-dire un facteur de concentration théorique maximum de 12, à 40°C, 10 MPa par exemple).

La simulation avec modèle d'étage théorique d'équilibre (avec le logiciel commercial *ProSim Plus*) a été réalisée avec le modèle thermodynamique SRK car il n'a pas été possible comme indiqué précédemment d'utiliser le modèle GC-PPC-SAFT pour la simulation. Avec cette analyse nous avons pu conclure que notre dispositif expérimental équivalait à moins d'un étage théorique. Cette faible efficacité de transfert de matière a été attribuée à une mauvaise distribution du liquide sur la surface du garnissage et donc à une faible surface d'échange disponible pour le transfert. Par conséquent, seules les tendances expérimentales ont pu être représentées par la simulation de manière satisfaisante.

La simulation avec modèle de non-équilibre ou modèle de transfert a été réalisée grâce à un outil développé par Nicolás Gañán, post doctorant au Laboratoire de Génie Chimique en 2015. Cette simulation a été réalisée avec les deux modèles thermodynamiques pour représenter l'équilibre thermodynamique à l'interface. Les résultats de la simulation avec ce modèle de non-équilibre avec le modèle SAFT pour représenter l'équilibre se sont avérés plus en accord avec nos résultats expérimentaux.

Nous avons donc étudié, expérimentalement et par simulation, l'influence du taux de solvant, de la température et de la pression sur les performances de séparation. Les tendances obtenues expérimentalement et par simulation sont identiques : (i) une augmentation du rapport S/F entraîne une augmentation du taux de récupération de l'acide à l'extrait (ii) une amélioration du facteur de concentration et du taux de récupération de l'acide, quand la pression est augmentée, est observée, liée à l'augmentation du coefficient de partage de l'acide acétique avec la pression (iii) une augmentation de la température n'est pas favorable vis-à-vis du coefficient de partage de l'acide.

Pour conclure sur le fractionnement supercritique en configuration standard, il n'est pas possible d'obtenir des valeurs élevées des fractions massiques en acide à l'extrait, conséquence

d'une limitation par le comportement thermodynamique de l'équilibre entre phases. Ainsi, cette configuration de séparation ne pourrait être envisagée que comme étape de pré-concentration, avant une étape de purification ultérieure mettant en œuvre un autre procédé.

Des expérimentations avec recyclage du CO_2 n'ont pas été menées pour pouvoir évaluer les taux de récupération plus aisément (les taux de récupération étant calculés par bilan de matière). Il serait donc nécessaire de réaliser des expérimentations avec recyclage du CO_2 pour analyser l'influence de ce recyclage sur les performances de séparation (présence d'acide et/ou d'eau dans le CO_2 entrant dans la colonne). Pour cela, il conviendrait d'améliorer la récupération du soluté en tête de colonne en diminuant sa perte par entraînement mécanique dans les séparateurs.

D'un point de vue expérimental, nous avons vu que le taux de mouillage était faible et que le dispositif expérimental équivalait à moins d'un étage théorique. Dans ce cas de faibles débits de liquide, les colonnes à garnissage, bien que plus faciles à mettre en œuvre, ne sont pas très adaptées. Nous avons tenté de procéder en colonne noyée (c'est-à-dire que l'on injecte le CO_2 dans une colonne remplie de liquide au démarrage). Seule une expérimentation a pu être réalisée et la fraction massique en acide à l'extrait s'est retrouvée diminuée par rapport à celle trouvée lors d'une expérimentation conventionnelle et nous avons observé que le CO_2 avait entraîné le liquide présent dans la colonne. Par manque de temps, nous n'avons pas pu réaliser d'autres expérimentations mais le fonctionnement en colonne noyée reste une piste à explorer.

Du point de vue simulation, nous avons précédemment évoqué le fait que l'utilisation du modèle thermodynamique GC-PPC-SAFT pour simuler un contacteur multi-étagé dans le logiciel *ProSim Plus* doit encore être optimisée.

La simulation avec modèle de non-équilibre permet de tester différentes conditions opératoires, différentes caractéristiques pour la colonne (hauteur de colonne, diamètre de colonne, garnissage). Nous n'avons pas tenté de modifier les caractéristiques de la colonne pour améliorer les performances de séparation car nous savions que nous serions limités thermodynamiquement mais il serait intéressant de le faire pour voir l'influence de ces paramètres sur la séparation. Par ailleurs, certaines propriétés physico-chimiques, comme la tension interfaciale, ont été approximées à partir des informations connues pour l'eau et le CO_2 purs.

L'étude thermodynamique, expérimentale et par simulation, sur des mélanges liquides d'alimentation plus riches en soluté permettrait d'apprécier l'influence de la composition de l'alimentation sur les performances de séparation.

Une colonne de fractionnement de taille pilote d'une hauteur de 4m et de 68mm de diamètre est opérée au laboratoire par le CRITT Génie des Procédés et de l'Environnement. La mise en œuvre de cette colonne pour séparer notre mélange modèle d'étude permettrait d'étudier le changement d'échelle de cette technologie.

Rappelons que pour un objectif de pré-concentration en amont d'un autre procédé de séparation, le fractionnement supercritique en configuration standard serait suffisant (facteur de concentration théorique de 10 à 45°C, 10 MPa). Pour l'obtention d'un produit à forte pureté ce facteur de concentration est insuffisant et c'est pourquoi la mise en place d'un reflux d'extrait a été étudiée dans la partie suivante.

Fractionnement supercritique avec reflux d'extrait

L'analyse thermodynamique a indiqué que la mise en place d'un reflux d'extrait pourrait lever la limitation thermodynamique identifiée. Pour un diagramme de Type II, un extrait pur en soluté peut théoriquement être obtenu. Dans le cas d'un diagramme de Type I, l'orientation des conodales indique que des extraits avec une fraction élevée en soluté pourrait également être obtenus dans ce cas.

Nous avons établi qu'un reflux interne n'est pas une solution adaptée à ce système. Le reflux interne est mis en place en augmentant la température dans la section d'enrichissement (*i.e.,* au-dessus de l'alimentation) de sorte à provoquer une désolubilisation du soluté et donc générer une phase liquide descendante riche en soluté. Cette augmentation de température entraîne effectivement une diminution de la solubilité de l'acide mais entraîne en revanche une augmentation de la solubilité de l'eau dans le CO_2. Cette combinaison d'effets antagonistes conduit donc, dans ce cas, à une configuration particulière qui ne permet pas la réalisation d'un reflux interne par augmentation de la température.

Nous avons donc étudié la mise en place d'un reflux d'extrait externe par simulation car il n'était pas possible de mettre en place ce reflux sur notre dispositif expérimental. Nous avons fait le choix d'utiliser une simulation avec un modèle d'équilibre pour simuler la colonne avec reflux car, pour évaluer les performances de séparation de cette configuration et les comparer au fonctionnement classique, un modèle basé uniquement sur la thermodynamique est adapté.

Nos simulations ont montré que (i) une fraction massique de 95% en acide pouvait théoriquement être obtenue à 80°C, 15 MPa avec un taux de récupération de 70% (ii) une fraction massique de 92% avec un taux de récupération de 99% à 45°C, 10 MPa et à 80°C 15 MPa pour des taux de solvant comparables (de l'ordre de 60). Cependant une fraction massique en acide de 100% à l'extrait dépourvu de solvant, théoriquement accessible, n'a pas pu être obtenue, pour les deux jeux de conditions étudiées correspondant à un comportement de Type II.

Pour conclure sur la configuration avec reflux externe d'extrait, nous avons pu observer une augmentation très significative de la pureté à l'extrait en acide acétique. Cela correspond à une augmentation du facteur de concentration de 8, à 45°C, 10 MPa en configuration standard, à 18 en configuration avec reflux externe d'extrait dans les mêmes conditions.

Pour mettre en place une simulation plus fidèle au dispositif expérimental, il conviendrait par la suite de simuler la séparation de l'extrait par une cascade de séparateurs « flash », en tenant compte de l'entrainement mécanique observé expérimentalement. Pour cela, les conditions de température et de pression dans ces séparateurs doivent être optimisées de manière à récupérer le plus de soluté possible en pied de séparateur. Cette optimisation peut être réalisée grâce aux fonctionnalités d'optimisation offertes par le logiciel de simulation *ProSim Plus*.

La mise en place du reflux externe d'extrait pourrait également être simulée avec le modèle de non-équilibre moyennant des modifications du programme et de certaines de ses hypothèses.

Il serait également opportun d'étudier la récupération d'un autre acide organique pour lequel le reflux interne peut être mis en place (après une étude thermodynamique de faisabilité). En effet, le reflux interne est la configuration la moins contraignante d'un point de vue technologique car elle peut être mise en place sans l'utilisation d'une pompe haute pression, de vannes ou de cuves tampon.

Finalement la mise en place d'un reflux d'extrait a permis des performances de séparation élevées avec un facteur de concentration de 18 pour les conditions opératoires étudiées et un taux de récupération de 99% mais ceci au prix d'un taux de solvant élevé (autour de 60). Rappelons que le taux de solvant est le principal paramètre entraînant le coût énergétique du procédé de fractionnement supercritique car il conditionne directement les coûts de

recompression lors du recyclage du CO_2. Ainsi la dernière partie de l'étude a-t-elle portée sur l'évaluation des coûts énergétiques de ce procédé.

Coût énergétique du fractionnement supercritique

Dans un premier temps, nous avons étudié le cycle du CO_2 pur avec deux appareillages distincts (i) un condenseur et une pompe (ii) un compresseur. En effet, selon la littérature, 75% du coût énergétique du procédé de fractionnement supercritique est lié à la recompression du solvant dans la boucle de recyclage. Dans cette étude, le cycle avec compresseur (particulièrement avec un compresseur de 3 étages avec refroidisseurs intermédiaires) s'est avéré être le moins coûteux énergétiquement. Le coût varie entre 3 et 6$/tonne de CO_2 pour le cycle avec pompe et entre 1 et 6$/tonne de CO_2 pour le cycle avec compresseur à 40°C (dépendamment de la pression au niveau du séparateur et de la pression de fractionnement).

Il serait intéressant d'étudier, pour le cycle du CO_2 pur, d'autres conditions de température et de pression de sorte à obtenir une cartographie des coûts énergétiques du procédé de fractionnement supercritique (coûts souvent liés au cycle du CO_2 pur) en fonction des conditions opératoires.

Dans un second temps, nous avons réalisé l'analyse énergétique du procédé complet de fractionnement supercritique avec 2 et avec 3 séparateurs en sortie de colonne. Une fraction massique en acide de 77% est obtenue et une fraction plus élevée n'a pas pu être obtenue malgré de nombreux essais. Le coût énergétique avec compresseur, en accord avec l'étude du cycle du CO_2 pur, est moindre par rapport au coût avec condenseur et pompe, et se situe autour de 1,4$/kg d'acide acétique à 77%. Ce coût reste cependant trop élevé pour un fluide dit de commodité tel que l'acide acétique.

Finalement, nous avons voulu comparer le procédé à un procédé de distillation qui fournirait la même fraction massique en acide au résidu. Nous avons constaté que la différence de coût énergétique entre les deux procédés est très faible et ces deux procédés, dans le cas de la séparation testée, sont très comparables d'un point de vue énergétique mais il faut bien noter que la distillation permet un taux de récupération (98,5%), largement supérieur à celui du fractionnement (30%).

Nous avons vu en conclusion du chapitre 5 que certains auteurs avaient proposé d'étudier une intégration énergétique sur le procédé complet. Nous n'avons pas étudié l'intégration énergétique mais il serait approprié de le faire en perspective de ce travail.

Ces travaux de thèse ont montré que les méthodes de pré-conception usuellement utilisées en extraction liquide-liquide pouvaient être appliquées à l'étude du fractionnement supercritique afin de déterminer des conditions opératoires et de fonctionnement pouvant conduire à la récupération d'acide acétique dilué dans l'eau. La méthodologie ainsi mise en place dans ce travail est résumée sur la Figure 3. A noter qu'en fonction des conditions de température et de pression, le comportement thermodynamique du système peut être complètement différent comme nous pouvons le voir sur la Figure 2 pour l'exemple de l'isopropanol [195]. Par exemple, des coefficients de partage du soluté supérieurs à 1 pourront être obtenus (même si nous ne l'avons pas observé pour notre système eau-CO_2-AA). Par conséquent, en fonction des conditions opératoires, les spécifications (pureté, taux de récupération) pourront être atteintes, ou non, par différentes voies. C'est ce que nous avons voulu démontré Figure 3.

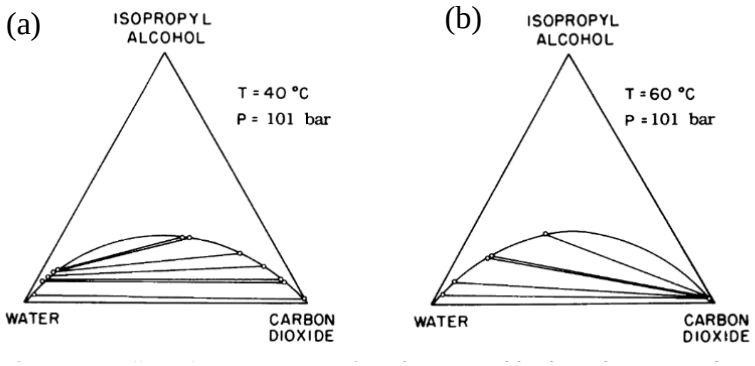


Figure 2. Effet de la température sur le comportement du système ternaire eau-CO_2-isopropanol à 101 bar avec (a) coefficient de partage de l'isopropanol>1 et (b) coefficient de partage de l'isopropanol<1 [195]

En perspectives de ces travaux de thèse, il conviendrait de valider expérimentalement ces paramètres sur un dispositif adapté.

De plus, cette même méthodologie pourrait être appliquée à d'autres composés d'intérêt, tels que l'acide succinique ou lévulinique par exemple, ou encore à d'autres molécules d'origine bio-sourcée. Il serait aussi intéressant d'étudier des cas plus favorables d'un point de vue thermodynamique, économique (produit à haute valeur ajoutée) ou pour l'implémentation d'un reflux interne.

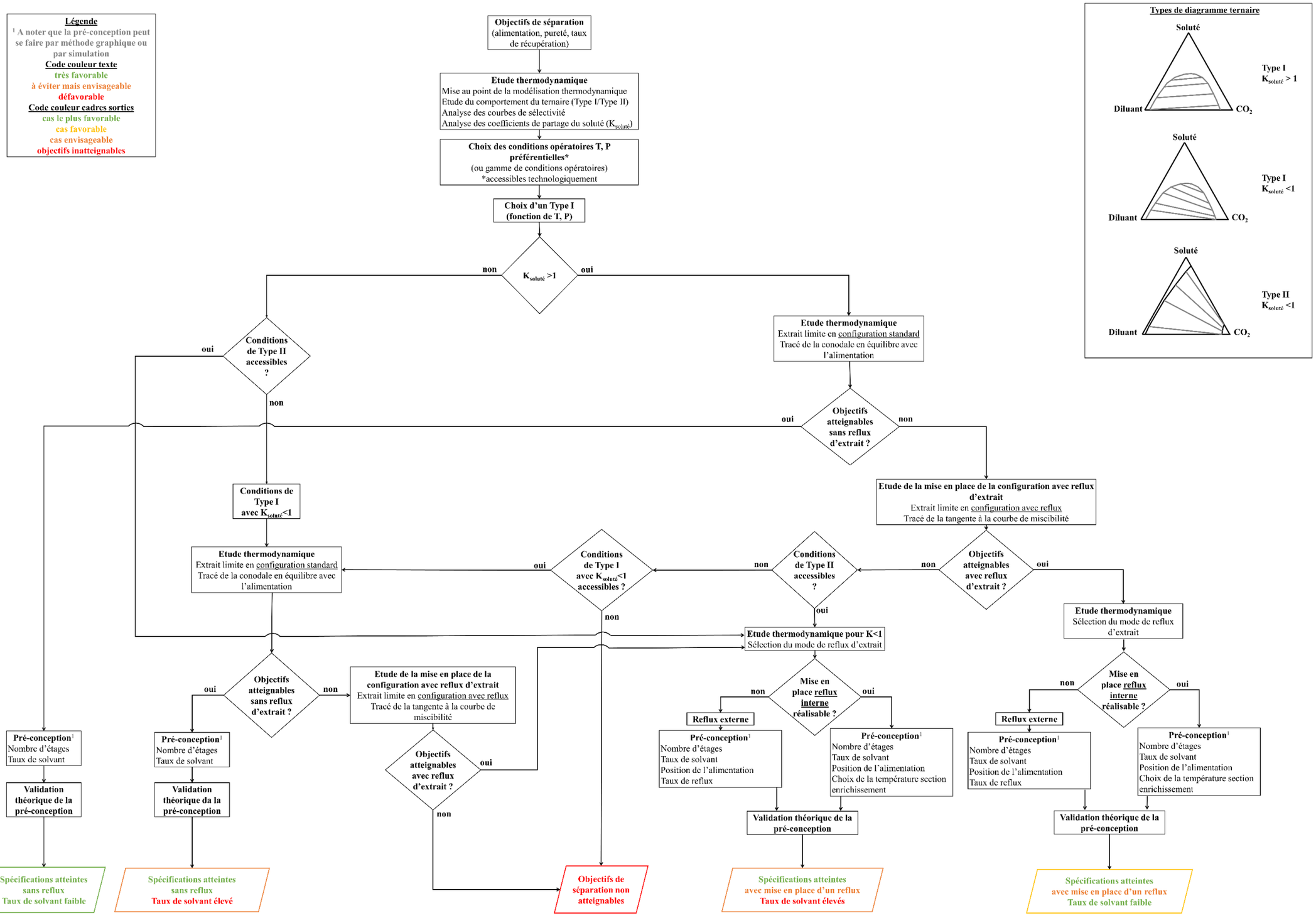


Figure 3. Schématisation d'une méthodologie thermodynamique de pré-conception d'une colonne de fractionnement supercritique sur la base de données expérimentales d'équilibre connues

Bibliographie

[1] T. Werpy *et al.*, “Top value added chemicals from biomass. Volume 1-Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas,” DTIC Document, 2004. [Online].

[2] J. J. Bozell and G. R. Petersen, “Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s ‘Top 10’ revisited,” *Green Chem.*, vol. 12, no. 4, p. 539, 2010, doi: 10.1039/b922014c.

[3] A. J. J. Straathof, “Transformation of Biomass into Commodity Chemicals Using Enzymes or Cells,” *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 3, pp. 1871–1908, Feb. 2014, doi: 10.1021/cr400309c.

[4] H. Cheung, R. S. Tanke, and G. P. Torrence, “Acetic Acid,” in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.

[5] A. J. J. Straathof, “The proportion of downstream costs in fermentative production processes,” in *Comprehensive biotechnology*, 2nd ed., Elsevier, 2011, pp. 811–814.

[6] M. Carles, J. Fra, C. Perre, and G. Delestre, “Extraction par CO2 supercritique en continu sur colonne équipée d’un reflux - Application à la séparation eau/alcools en taille semi-industrielle,” presented at the 2ième Colloque sur les fluides supercritiques, Paris, 1991.

[7] M. Budich and G. Brunner, “Supercritical fluid extraction of ethanol from aqueous solutions,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 25, no. 1, pp. 45–55, 2003.

[8] B. Calvignac, “Mise au point de méthodes de caractérisation de binaires en milieu supercritique et modélisation des propriétés physiques et thermodynamiques mesurées,” Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2009.

[9] R. S. Oakes, A. A. Clifford, and C. M. Rayner, “The use of supercritical fluids in synthetic organic chemistry,” *J. Chem. Soc.*, no. 9, pp. 917–941, 2001, doi: 10.1039/b101219n.

[10] A. Zermane, “Etude de l’extraction supercritique, application aux systèmes agroalimentaires,” Université Mentouri de Constantine, 2010.

[11] B. Subramaniam, C. J. Lyon, and V. Arunajatesan, “Environmentally benign multiphase catalysis with dense phase carbon dioxide,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 37, no. 4, pp. 279–292, Jul. 2002, doi: 10.1016/S0926-3373(02)00005-X.

[12] S. W. Turner, “Separation and purification of carboxylic acids from fermentation borths,” US 6288275 B1, Sep. 11, 2001.

[13] B. G. Garrett, K. Srinivas, and B. K. Ahring, “Design and optimization of a semi-continuous high pressure carbon dioxide extraction system for acetic acid,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 95, pp. 243–251, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.supflu.2014.08.029.

[14] P. Raveendran, Y. Ikushima, and S. L. Wallen, “Polar Attributes of Supercritical Carbon Dioxide,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 38, no. 6, pp. 478–485, Jun. 2005, doi: 10.1021/ar040082m.

[15] O. US EPA, “Basics of Green Chemistry,” *US EPA*, Feb. 12, 2013. https://www.epa.gov/greenchemistry/basics-green-chemistry (accessed Oct. 01, 2019).

[16] C. Capello, U. Fischer, and K. Hungerbuhler, “What is a Green Solvent? A Comprehensive Framework for the Environmental Assessment of Solvents,” *Green Chem. - GREEN CHEM*, vol. 9, Aug. 2007, doi: 10.1039/b617536h.

[17] J. H. Clark and S. J. Tavener, “Alternative Solvents: Shades of Green,” *Org. Process Res. Dev.*, vol. 11, no. 1, pp. 149–155, Jan. 2007, doi: 10.1021/op060160g.

[18] W. Leitner, “Supercritical Carbon Dioxide as a Green Reaction Medium for Catalysis,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 35, no. 9, pp. 746–756, Sep. 2002, doi: 10.1021/ar010070q.

[19] E. J. Beckman, “Supercritical and near-critical CO2 in green chemical synthesis and processing,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 28, no. 2–3, pp. 121–191, Mar. 2004, doi: 10.1016/S0896-8446(03)00029-9.

[20] C. M. Wai, F. Hunt, M. Ji, and X. Chen, “Chemical Reactions in Supercritical Carbon Dioxide,” *J. Chem. Educ.*, vol. 75, no. 12, p. 1641, Dec. 1998, doi: 10.1021/ed075p1641.

[21] H. Labauze, S. Camy, P. Floquet, B. Benjelloun-Mlayah, and J.-S. Condoret, “Kinetic Study of 5-Hydroxymethylfurfural Synthesis from Fructose in High Pressure CO2–Water Two-Phase System,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, no. 1, pp. 92–100, Jan. 2019, doi: 10.1021/acs.iecr.8b04694.

[22] H. Labauze, “Synthèse de structures furaniques à partir de glucose cellulosique en système diphasique eau-CO2 supercritique,” Université de Toulouse, 2019.

[23] G. Brunner, “Counter-current separations,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 47, no. 3, pp. 574–582, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.supflu.2008.09.022.

[24] C. A. Pieck, “Development of tools for the implementation of an industrial-scale supercritical fractionation process,” Université Aix-Marseille, 2015.

[25] K. Zosel, “Separation with Supercritical Gases: Practical Applications,” *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 17, no. 10, pp. 702–709, Oct. 1978, doi: 10.1002/anie.197807021.

[26] A. Bejarano, P. C. Simões, and J. M. del Valle, “Fractionation technologies for liquid mixtures using dense carbon dioxide,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 107, pp. 321–348, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.supflu.2015.09.021.

[27] M. Sato, M. Goto, and T. Hirose, “Supercritical Fluid Extraction on Semibatch Mode for the Removal of Terpene in Citrus Oil,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 35, no. 6, pp. 1906–1911, Jan. 1996, doi: 10.1021/ie9505773.

[28] N. A. Gañán, J. S. Dambolena, R. E. Martini, and S. B. Bottini, “Supercritical carbon dioxide fractionation of peppermint oil with low menthol content – Experimental study and simulation analysis for the recovery of piperitenone,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 98, pp. 1–11, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.supflu.2014.12.018.

[29] T. Fornari, P. Luna, and R. P. Stateva, “The vdW EoS hundred years later, yet younger than before. Application to the phase equilibria modeling of food-type systems for a green technology,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 55, no. 2, pp. 579–593, Dec. 2010, doi: 10.1016/j.supflu.2010.10.021.

[30] J. O. Valderrama, “The State of the Cubic Equations of State,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, no. 8, pp. 1603–1618, Apr. 2003, doi: 10.1021/ie020447b.

[31] R. Dohrn, S. Peper, and J. M. S. Fonseca, “High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2000–2004),” *Fluid Phase Equilibria*, vol. 288, no. 1–2, pp. 1–54, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.fluid.2009.08.008.

[32] W. B. Nilsson, E. J. Gauglitz, and J. K. Hudson, “Supercritical fluid fractionation of fish oil esters using incremental pressure programming and a temperature gradient,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 66, no. 11, pp. 1596–1600, Nov. 1989, doi: 10.1007/BF02636184.

[33] G. A. Tompsett *et al.*, “Extraction Rate and Energy Efficiency of Supercritical Carbon Dioxide Recovery of Higher Alcohols from Dilute Aqueous Solution,” *Energy Technol.*, vol. 6, no. 4, pp. 683–693, Apr. 2018, doi: 10.1002/ente.201700626.

[34] A. Laitinen and J. Kaunisto, “Supercritical fluid extraction of 1-butanol from aqueous solutions,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 15, no. 3, pp. 245–252, 1999.

[35] P. Copigneaux, *Distillation, Absorption, Colonnes garnies*. Les techniques de l’ingénieur Traité Génie des procédés, 1993.

[36] R. Eggers and H. Wagner, “Extraction device for high viscous media in a high-turbulent two-phase flow with supercritical CO2,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 6, no. 1, pp. 31–37, 1993.

[37] R. J. Lahiere and J. R. Fair, “Mass-transfer efficiencies of column contactors in supercritical extraction service,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 26, no. 10, pp. 2086–2092, 1987.

[38] A. F. Seibert and D. G. Moosberg, “Performance of Spray, Sieve Tray, and Packed Contactors for High Pressure Extraction,” *Sep. Sci. Technol.*, vol. 23, no. 12–13, pp. 2049–2063, Oct. 1988, doi: 10.1080/01496398808075682.

[39] M.-H. Chuang and G. Brunner, “Concentration of minor components in crude palm oil,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 37, no. 2, pp. 151–156, Apr. 2006, doi: 10.1016/j.supflu.2005.09.004.

[40] O. J. Catchpole, P. Simões, J. B. Grey, E. M. M. Nogueiro, P. J. Carmelo, and M. Nunes da Ponte, “Fractionation of Lipids in a Static Mixer and Packed Column Using Supercritical Carbon Dioxide,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, no. 12, pp. 4820–4827, Dec. 2000, doi: 10.1021/ie0002529.

[41] R. Ruivo, R. Couto, and P. C. Simões, “Supercritical carbon dioxide fractionation of the model mixture squalene/oleic acid in a membrane contactor,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 59, no. 3, pp. 231–237, Mar. 2008, doi: 10.1016/j.seppur.2007.06.012.

[42] W. E. Lobo, L. Friend, F. Hashmall, and F. Zenz, “Limiting capacity of dumped tower packings,” *Am. Inst. Chem. Eng. -- Trans.*, vol. 41, no. n 6, p. p 693-710, 1945.

[43] Nino-Amezquita G, van Putten D, and Enders S, “Phase equilibrium and interfacial properties of water + CO2 mixtures,” *Fluid Phase Equilibria*, vol. 332, pp. 40–47, 2012, doi: 10.1016/j.fluid.2012.06.018.

[44] J. Hu, J. Chen, and J. Mi, “Prediction of Interfacial Structure and Tension of Binary Mixtures Containing Carbon Dioxide,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 3, pp. 1236–1243, Jan. 2012, doi: 10.1021/ie201783v.

[45] Y. Sutjiadi-Sia, P. Jaeger, and R. Eggers, “Interfacial phenomena of aqueous systems in dense carbon dioxide,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 46, no. 3, pp. 272–279, Oct. 2008, doi: 10.1016/j.supflu.2008.06.001.

[46] S. Peter and H. Jakob, “The rheological behavior of coexisting phases in systems containing fatty acids and dense gases,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 4, no. 3, pp. 166–172, 1991.

[47] D. Pečar and V. Doleček, “Densities of α-Tocopherol + Supercritical Carbon Dioxide Mixtures,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 53, no. 4, pp. 929–932, Apr. 2008, doi: 10.1021/je7005538.

[48] M. Kariznovi, H. Nourozieh, and J. Abedi, “Experimental measurements and predictions of density, viscosity, and carbon dioxide solubility in methanol, ethanol, and 1-propanol,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 57, pp. 408–415, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.jct.2012.10.002.

[49] A. Staby and J. Mollerup, “Solubility of fish oil fatty acid ethyl esters in suband supercritical carbon dioxide,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 70, no. 6, pp. 583–588, 1993, doi: 10.1007/BF02545324.

[50] D. Pečar and V. Doleček, “Densities of β-Carotene−Supercritical Carbon Dioxide Mixtures,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 52, no. 6, pp. 2442–2445, Nov. 2007, doi: 10.1021/je700373r.

[51] R. Stockfleth and G. Brunner, “Hydrodynamics of a Packed Countercurrent Column for the Gas Extraction,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, no. 10, pp. 4000–4006, Oct. 1999, doi: 10.1021/ie990251k.

[52] A. Beyer, “Stoffubergang bei der Auflosung hochmolekularer Stoffe in dichten Gasen.,” University of Erlangen-Nurnberg, Germany, 1990.

[53] A. Blaha-Schnabel, “Stoffubergang und Stabilitat von Flussigkeitsfilmen bei der Auflosung von Lipiden in dichten Gasen,” University of Erlangen-Nurnberg, Germany, 1992.

[54] M. Moser, “Fallfilmstabilitat und Grenzflachenspannungen in Systemen mit einer uberkritischen Komponente,” University of Zurich, Zurich, Switzerland, 1996.

[55] M. Moser and C. Trepp, “Investigating the Stability of Falling Films at Round Vertical Film Carriers under High Pressure,” *Chem. Eng. Technol.*, vol. 20, p. 612, 1997.

[56] A. W. Kerst, B. Judat, and E.-U. Schlunder, “Flow regimes of free jets and falling films at high ambient pressure,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 55, no. 19, p. 4189, 2000.

[57] R. Stockfleth and G. Brunner, “Film Thickness, Flow Regimes, and Flooding in Countercurrent Annular Flow of a Falling Film at High Pressures,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, no. 25, pp. 6014–6020, Dec. 2001, doi: 10.1021/ie0100885.

[58] J. Brockkötter and A. Jupke, “Modeling the fluid dynamics of a high-pressure extraction column,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 154, p. 104636, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.supflu.2019.104636.

[59] R. Lalam, S. Chamali, S. Camy, D. Rouzineau, R. Kessas, and J.-S. Condoret, “Fractionation of aqueous isopropanol mixtures in a countercurrent packed column using supercritical CO2,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 101, pp. 24–35, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.supflu.2015.02.032.

[60] S. M. Pourmortazavi and S. S. Hajimirsadeghi, “Supercritical fluid extraction in plant essential and volatile oil analysis,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1163, no. 1–2, pp. 2–24, Sep. 2007, doi: 10.1016/j.chroma.2007.06.021.

[61] S. Camy and J.-S. Condoret, “Modelling and experimental study of separators for co-solvent recovery in a supercritical extraction process,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 38, no. 1, pp. 51–61, Aug. 2006, doi: 10.1016/j.supflu.2005.03.005.

[62] S. Lucas and M. J. Cocero, “Improvement of soluble coffee aroma using an integrated process of supercritical CO2 extraction with selective removal of the pungent volatiles by adsorption on activates carbon,” *Braz. J. Chem. Eng.*, vol. 23, no. 2, pp. 197–203, 2006.

[63] U. Fleck, G. Brunner, and R. Karge, “Purification of synthetic crude tocopherol acetate by means of supercritical fluid extraction,” presented at the Proceedings of the 5th Internation Symposium on supercritical fluid extraction, Atlanta, Apr. 2000.

[64] L. Sartorelli and G. Brunner, “Separation of extracts from supercritical carbon dioxide by means of membranes,” presented at the Proceedings of the 5th Internation Symposium on supercritical Fluids, Atlanta, Apr. 2000.

[65] G. Schrenk and G. Brunner, “Separation of supercritical CO2-solute mixtures by means of polymeric membranes,” presented at the Proceedings of the 3rd International Meeting on High Pressure Chemical Engineering, Erlangen, May 2006.

[66] G. Schrenk and G. Brunner, “Scaling-up of the separation of solutes from supercritical CO2 by means of polymeric membranes,” presented at the Proceedings of the 5th Internation Symposium on High Pressure Process Technology and Chemical Engineering, Segovia, Jun. 2007.

[67] V. . Patil, “Membrane technology for the regeneration of supercritical carbon dioxide,” Technische Universiteit Eindhoven, 2006.

[68] E. A. Brignole, P. M. Andersen, and A. Fredenslund, “Supercritical fluid extraction of alcohols from water,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 26, no. 2, pp. 254–261, 1987.

[69] R. L. Smith, H. Inomata, M. Kanno, and K. Arai, “Energy analysis of supercritical carbon dioxide extraction processes,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 15, no. 2, pp. 145–156, 1999.

[70] S. Diaz, S. Espinosa, and E. A. Brignole, “Citrus peel oil deterpenation with supercritical fluids: Optimal process and solvent cycle design,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 35, no. 1, pp. 49–61, Aug. 2005, doi: 10.1016/j.supflu.2004.12.002.

[71] S. D. Manjare and K. Dhingra, “Supercritical fluids in separation and purification: A review,” *Mater. Sci. Energy Technol.*, vol. 2, no. 3, pp. 463–484, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.mset.2019.04.005.

[72] W. Eisenbach, “Supercritical Fluid Extraction: A Film Demonstration (Invited Lecture),” *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.*, vol. 88, no. 9, pp. 882–887, Sep. 1984, doi: 10.1002/bbpc.19840880922.

[73] V. J. Krukonis, “Supercritical fluid processing of fish oils: Extraction of polychlorinated biphenyls,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 66, no. 6, pp. 818–821, Jun. 1989, doi: 10.1007/BF02653675.

[74] G. Brunner, T. Malchow, K. Stürken, and T. Gottschau, “Separation of tocopherols from deodorizer condensates by countercurrent extraction with carbon dioxide,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 4, no. 1, pp. 72–80, 1991.

[75] C. K. Ooi, A. Bhaskar, M. S. Yener, D. Q. Tuan, J. Hsu, and S. S. H. Rizvi, “Continuous supercritical carbon dioxide processing of palm oil,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 73, no. 2, pp. 233–237, Feb. 1996, doi: 10.1007/BF02523901.

[76] N. T. Dunford and J. W. King, “Thermal gradient deacidification of crude rice bran oil utilizing supercritical carbon dioxide,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 78, no. 2, pp. 121–125, Feb. 2001, doi: 10.1007/s11746-001-0231-1.

[77] M. Sato, M. Kondo, M. Goto, A. Kodama, and T. Hirose, “Fractionation of citrus oil by supercritical countercurrent extractor with side-stream withdrawal,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 13, no. 1–3, pp. 311–317, 1998.

[78] T. Daurelle, “Extraction par fluide supercritique : Etudes et développements,” Institut National Polytechnique de Lorraine, 1988.

[79] N. Ikawa, Y. Nagase, T. Tada, S. Furuta, and R. Fukuzato, “Separation process of ethanol from aqueous solutions using supercritical carbon dioxide,” *Fluid Phase Equilibria*, vol. 83, pp. 167–174, 1993.

[80] L. Bernad, A. Keller, D. Barth, and M. Perrut, “Separation of ethanol from aqueous solutions by supercritical carbon dioxide—comparison between simulations and experiments,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 6, no. 1, pp. 9–14, 1993.

[81] K. M. Dooley, A. W. Cain, and F. Carl Knopf, “Supercritical fluid extraction of acetic acid, alcohols and other amphiphiles from acid-water mixtures,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 11, no. 1, pp. 81–89, Oct. 1997, doi: 10.1016/S0896-8446(97)00026-0.

[82] A. Güvenç, Ü. Mehmetoglu, and A. Çalimli, “Supercritical CO2 extraction of ethanol from fermentation broth in a semicontinuous system,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 13, no. 1–3, pp. 325–329, Jun. 1998, doi: 10.1016/S0896-8446(98)00067-9.

[83] A. Güvenç, Ü. Mehmetoğlu, and A. Çalımlı, “Supercritical CO2 extraction of ethanol,” *Turk. J. Chem.*, vol. 23, no. 3, pp. 285–291, 1999.

[84] T. Gamse, I. Rogler, and R. Marr, “Supercritical CO2 extraction for utilisation of excess wine of poor quality,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 14, pp. 123–128, Jun. 1999.

[85] F. J. Señoráns, A. Ruiz-Rodríguez, E. Ibañez, J. Tabera, and G. Reglero, “Countercurrent Supercritical Fluid Extraction and Fractionation of Alcoholic Beverages,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 49, no. 4, pp. 1895–1899, Apr. 2001, doi: 10.1021/jf001261v.

[86] F. J. Señoráns, A. Ruiz-Rodríguez, E. Ibañez, J. Tabera, and G. Reglero, “Optimization of countercurrent supercritical fluid extraction conditions for spirits fractionation,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 21, no. 1, pp. 41–49, Sep. 2001, doi: 10.1016/S0896-8446(01)00086-9.

[87] F. J. Señoráns, A. Ruiz-Rodríguez, E. Ibáñez, J. Tabera, and G. Reglero, “Isolation of brandy aroma by countercurrent supercritical fluid extraction,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 26, no. 2, pp. 129–135, Jun. 2003, doi: 10.1016/S0896-8446(02)00154-7.

[88] C. A. Pieck, C. Crampon, F. Charton, and E. Badens, “Multi-scale experimental study and modeling of the supercritical fractionation process,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 105, pp. 158–169, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.supflu.2015.01.021.

[89] M. Solana, N. Qureshi, A. Bertucco, and F. Eller, “Recovery of Butanol by Counter-Current Carbon Dioxide Fractionation with its Potential Application to Butanol Fermentation,” *Materials*, vol. 9, no. 7, p. 530, Jun. 2016, doi: 10.3390/ma9070530.

[90] N. Gañán, J. Morchain, S. Camy, and J.-S. Condoret, “Rate-based simulation of a high pressure counter-current packed column for supercritical CO2 extraction of alcohol from dilute aqueous mixtures,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 135, pp. 168–179, May 2018, doi: 10.1016/j.supflu.2018.01.020.

[91] N. Kapucu, A. Güvenç, Ü. Mehmetoğlu, and A. Calimli, “Reactive extraction of organic acids by supercritical CO2,” *Rev. Chem. Eng.*, vol. 15, no. 4, pp. 233–244, 1999.

[92] M. Djas and M. Henczka, “Reactive extraction of citric acid using supercritical carbon dioxide,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 117, pp. 59–63, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.supflu.2016.05.005.

[93] M. Henczka and M. Djas, “Reactive extraction of acetic acid and propionic acid using supercritical carbon dioxide,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 110, pp. 154–160, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.supflu.2015.11.018.

[94] A. Chrisochoou and K. Stephan, “Modelling and simulation of countercurrent fractional extraction with supercritical solvents,” *Rev. Générale Therm.*, vol. 36, no. 2, pp. 93–98, Feb. 1997, doi: 10.1016/S0035-3159(99)80054-3.

[95] F. Gironi and M. Maschietti, “Separation of fish oils ethyl esters by means of supercritical carbon dioxide: Thermodynamic analysis and process modelling,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 61, no. 15, pp. 5114–5126, Aug. 2006, doi: 10.1016/j.ces.2006.03.041.

[96] M. Zamudio, C. E. Schwarz, and J. H. Knoetze, “Methodology for process modelling of supercritical fluid fractionation processes illustrated for the separation of alkane/alcohol isomer mixtures using CO2,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 104, pp. 272–280, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.supflu.2015.07.004.

[97] R. Ruivo, A. Paiva, J. P. B. Mota, and P. Simões, “Dynamic model of a countercurrent packed column operating at high pressure conditions,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 32, no. 1–3, pp. 183–192, Dec. 2004, doi: 10.1016/j.supflu.2004.02.007.

[98] J. Fernandes, R. Ruivo, J. P. B. Mota, and P. Simões, “Non-isothermal dynamic model of a supercritical fluid extraction packed column,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 41, no. 1, pp. 20–30, May 2007, doi: 10.1016/j.supflu.2006.09.006.

[99] J. B. Fernandes, P. F. Lisboa, J. P. Barbosa Mota, and P. C. Simões, “Modelling and Simulation of a Complete Supercritical Fluid Extraction Plant with Countercurrent Fractionation Column,” *Sep. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 13, pp. 2088–2098, Aug. 2011, doi: 10.1080/01496395.2011.590175.

[100] A. Martín and M. J. Cocero, “Mathematical modeling of the fractionation of liquids with supercritical CO2 in a countercurrent packed column,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 39, no. 3, pp. 304–314, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.supflu.2006.03.004.

[101] D. Lozowski, “Supercritical CO2: A Green Solvent - Chemical Engineering.” https://www.chemengonline.com/supercritical-co2-a-green-solvent/?printmode=1.

[102] M. PERRUT, “Applications industrielles des fluides supercritiques et équipements de mise en œuvre,” *Ref : TIP452WEB - “Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique,”* Nov. 10, 2010. https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/operations-unitaires-extractions-fluide-fluide-et-fluide-solide-42332210/applications-industrielles-des-fluides-supercritiques-et-equipements-de-mise-en-uvre-j4950/ (accessed Sep. 04, 2019).

[103] H. J. Grubbs, R. Prasad, and T. M. Howell, “Process for removal of basic materials,” US5018540A, May 28, 1991.

[104] K. Ramalakshmi and B. Raghavan, “Caffeine in Coffee: Its Removal. Why and How?,” *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, vol. 39, pp. 441–56, Oct. 1999, doi: 10.1080/10408699991279231.

[105] O. Vitzthum, P. Hubert, and W. Sirtl, “Production of hop extracts,” US4104409A, Aug. 01, 1978.

[106] “Procédé Diamant.” https://www.diam-bouchon-liege.com/fabrication-bouchon-en-liege-vin-et-champagne (accessed Sep. 04, 2019).

[107] A. Bobé, M. Carrère, C. Balbusquier, and C. Loisel, “Extraction de la MDMP par le CO2 supercritique,” *Rev. Oenologues*, vol. 142, 2012, Accessed: Sep. 04, 2019. [Online]. Available: http://pict.oeno.tm.fr/documents/16501/1828805/xx_TAP_web_Bobe_142_Extraction-de-la-MDMP+par-le-CO2-supercritique.fr.pdf/1da70206-57a9-41f8-9a06-28c97015a7b9.

[108] G. T. Seaborn, J. A. Gooch, F. M. Van Dolah, and S. B. Galloway, “Biomedical test materials program, analytical methods for the quality assurance of fish oil,” 1993.

[109] G. D. Reinhardt, H. J. D. Scholz, and O. D. Wachsen, “Process for the isolation of paraffin sulphonic acids,” DE102008032723A1, Jan. 14, 2010.

[110] H. J. Passino, “The Solexol Process,” *Ind. Eng. Chem.*, vol. 41, no. 2, pp. 280–287, Feb. 1949, doi: 10.1021/ie50470a016.

[111] N. L. Dickinson and J. M. Meyers, “Solexol fractionation of menhaden oil,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 29, no. 6, pp. 235–239, Jun. 1952, doi: 10.1007/BF02645653.

[112] J. W. King and G. R. List, *Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry*. The American Oil Chemists Society, 1996.

[113] “Définition statistique de la biotechnologie (mise à jour en 2005) - OCDE.” .

[114] R. Taylor *et al.*, “From the Sugar Platform to biofuels and biochemicals: Final report for the European Commission Directorate-General Energy,” E4tech/Re-CORD/Wageningen UR, 2015. [Online]. Available: http://library.wur.nl/WebQuery/wurpubs/492297.

[115] C. S. López-Garzón and A. J. J. Straathof, “Recovery of carboxylic acids produced by fermentation,” *Biotechnol. Adv.*, vol. 32, no. 5, pp. 873–904, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.biotechadv.2014.04.002.

[116] K. L. Wasewar, “Reactive Extraction: An Intensifying Approach for Carboxylic Acid Separation,” *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, pp. 249–255, 2012, doi: 10.7763/IJCEA.2012.V3.195.

[117] S. M. Payne and F. M. Kerton, “Solubility of bio-sourced feedstocks in ‘green’ solvents,” *Green Chem.*, vol. 12, no. 9, p. 1648, 2010, doi: 10.1039/c0gc00205d.

[118] E4tech, “UK Top Bio-based Chemicals Opportunities,” Lignocellulosic Biorefinery Network, United Kingdom, Dec. 2017. [Online]. Available: https://lb-net.net/wp-content/uploads/2018/02/LBNet-UK-Top-Bio-based-Chemicals-Opportunities_Final_Dec2017.pdf.

[119] P. Pal and J. Nayak, “Acetic Acid Production and Purification: Critical Review Towards Process Intensification,” *Sep. Purif. Rev.*, vol. 46, no. 1, pp. 44–61, Jan. 2017, doi: 10.1080/15422119.2016.1185017.

[120] W. Deng, Y. Wang, and N. Yan, “Production of organic acids from biomass resources,” *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, vol. 2, pp. 54–58, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.cogsc.2016.10.002.

[121] S. Widagdo and W. D. Seider, “Journal review - Azeotropic Distillation,” *AIChE J.*, vol. 42, pp. 96–130, 1996, doi: https://doi.org/10.1002/aic.690420110.

[122] X. You, J. Gu, C. Peng, I. Rodriguez-Donis, and H. Liu, “Optimal design of extractive distillation for acetic acid dehydration with N-methyl acetamide,” *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.*, vol. 120, pp. 301–316, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.cep.2017.07.025.

[123] Z. Lei, J. Han, Q. Li, and B. Chen, “Process Intensification on the Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Low-Concentration Ethanol from Aqueous Solutions,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 6, pp. 2730–2737, Feb. 2012, doi: 10.1021/ie2021027.

[124] B. Saha, S. P. Chopade, and S. M. Mahajani, “Recovery of dilute acetic acid through esterification in a reactive distillation column,” *Catal. Today*, vol. 60, no. 1, pp. 147–157, Jul. 2000, doi: 10.1016/S0920-5861(00)00326-6.

[125] C. Chilev, F. D. Lamari, M. Dicko, and E. Simeonov, “Investigation of acetic acid dehydration by various methods,” *J. Chem. Technol. Metall.*, vol. 51, pp. 73–84, 2016.

[126] Y. Dessie Sintayehu, “Adsorption and Kinetic Optimization Study of Acetic Acid from Aqueous Solutions Using Activated Carbon Developed from <i>Vernonia amygdalina</i> Wood,” *Am. J. Phys. Chem.*, vol. 5, no. 6, p. 128, 2016, doi: 10.11648/j.ajpc.20160506.14.

[127] H.-J. Lee, Y. Xie, Y.-M. Koo, and N.-H. L. Wang, “Separation of Lactic Acid from Acetic Acid Using a Four-Zone SMB,” *Biotechnol. Prog.*, vol. 20, no. 1, pp. 179–192, Jan. 2004, doi: 10.1021/bp025663u.

[128] B. M. Van Vliet, “The regeneration of activated carbon,” *J. South. Afr. Inst. Min. Metall.*, vol. 91, no. 5, pp. 159–167, 1991.

[129] R. P. De Filippi, “CO2 as a solvent: Application to fats, oils and other materials,” *Chem. Ind.*, vol. 19, pp. 390–394, 1982.

[130] R. D. Picht, T. R. Dillman, D. J. Burke, and R. P. De Filippi, “Regeneration of adsorbents by a supercritical fluid,” 1982, vol. 78, pp. 136–149.

[131] H. Grajek, “Regeneration of Adsorbents by the Use of Liquid, Subcritical and Supercritical Carbon Dioxide,” *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 18, no. 4, pp. 347–371, May 2000, doi: 10.1260/0263617001493486.

[132] J. D. Seader, E. J. Henley, and D. K. Roper, *Separation process principles: chemical and biochemical operations*, 3rd ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2011.

[133] V. Van Brunt, “Process for recovering acetic acid from aqueous acetic acid solutions,” US5175357A, Dec. 29, 1992.

[134] J. Jang and K.-Y. WU, “System and method for acetic acid dehydration,” US20070068792, Mar. 29, 2007.

[135] I. S. Han and M. Cheryan, “Downstream processing of acetate fermentation broths by nanofiltration,” *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 57/58, pp. 19–28, 1996, doi: 0273-2289/96/5758-001957.50.

[136] G. Soave, “Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 27, no. 6, pp. 1197–1203, Jun. 1972, doi: 10.1016/0009-2509(72)80096-4.

[137] G. M. Kontogeorgis and G. K. Folas, *Thermodynamic models for industrial applications*, John Wiley & Sons Ltd. United Kingdom, 2010.

[138] J. F. Boston and P. M. Mathias, “Phase equilibria in a third-generation process simulator Proceedings pf the 2nd International Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Process Industries,” West Berlin, Mar. 1980, pp. 823–849.

[139] T. Holderbaum and J. Gmehling, “PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC,” *Fluid Phase Equilibria*, vol. 70, no. 2, pp. 251–265, Dec. 1991, doi: 10.1016/0378-3812(91)85038-V.

[140] D. Abrams S. and J. M. Prausnitz, “Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems,” *AIChE J.*, vol. 21, no. 1, pp. 116–128, 1975, doi: https://doi.org/10.1002/aic.690210115.

[141] T. . Anderson and J. M. Prausnitz, “Application of the UNIQUAC equation to calculation of multicomponent phase-equilibria. 1-Vapor-liquid equilibria,” *IEC Process Dev*, vol. 17, no. 4, pp. 552–560, 1978.

[142] B. I. Lee and M. G. Kesler, “A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states,” *AIChE J.*, vol. 21, no. 3, pp. 510–527, 1975, doi: 10.1002/aic.690210313.

[143] W. G. Chapman, K. E. Gubbins, and M. Radosz, “SAFT: equation-of-state solution model for associating fluids,” *Fluid Phase Equilibria*, vol. 52, pp. 31–38, 1989.

[144] M. S. Wertheim, “Fluids with higly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites,” *J. Stat. Phys.*, pp. 459–476, 1986.

[145] A. Belkadi, “Modélisation de la matière avec l’équation SAFT pour la prédiction des propriétés thermodynamiques des fludies complexes à travers simulis thermodynamics,” Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT, 2008.

[146] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, and E. Gomes de Azeevdo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Prentice Hall PTR., vol. Third Edition. 1999.

[147] A. Tihic, “Group Contribution sPC-SAFT equation of state,” Technical University of Danemark, Danemark, 2008.

[148] J. Gross and G. Sadowski, “Application of the Peturbed-Chain SAFT Equation of State to Associating Systems,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, no. 22, pp. 5510–5515, Oct. 2002, doi: 10.1021/ie010954d.

[149] D. NguyenHuynh, “A modified group-contribution PC-SAFT equation of state for prediction of phase equilibria,” *Fluid Phase Equilibria*, vol. 430, pp. 33–46, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.fluid.2016.09.020.

[150] S. H. Huang and M. Radosz, “Equation of state for small, large, polydisperse and associating molecules,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, no. 29, pp. 2284–2294, 1990.

[151] E. A. Müller and K. E. Gubbins, “Molecular-Based equations of state for associating fluids: a review of SAFT and related approaches,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, no. 10, pp. 2193–2211, May 2001, doi: 10.1021/ie000773w.

[152] T.-B. Nguyen, J.-C. Hemptinne, B. Creton, and G. M. Kontogeorgis, “GC-PPC-SAFT equation of state for VLE and LLE of hydrocarbnos and oxygenated compounds. Senstivity analysis,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 21, pp. 7014–7029, May 2013, doi: 10.1021/ie3028069.

[153] G. N. I. Clark, A. J. Haslam, A. Galindo, and G. Jackson, “Developing optimal Werthem-like models of water for use in statistical associating fluid theory (SAFT) and related approaches,” *Mol. Phys.*, vol. 104, no. 22–24, pp. 3561–3581, Oct. 2006, doi: 10.1080/00268960601081475.

[154] M. Kleiner, F. Tumakaka, and G. Sadowski, “Thermodynamic modeling of complex systems,” 2008.

[155] S. Laugier, D. Richon, and H. Renon, “Simultaneous determination of vapor-liquid equilibria and volumetric properties of ternary systems with a new experimental apparatus,” *Fluid Phase Equilibria*, pp. 19–34, 1990.

[156] L. A. Román-Ramírez, “Vapour-liquid equilibria of acetic acid + water and propanoic acid + water : experimental measurement and thermodynamic modelling,” The University of Bimingham, UK, 2015.

[157] E. K. Karakatsani, T. Spyriouni, and I. G. Economou, “Extended statistical associating fluid theory (SAFT) equations of state for dipolar fluids,” *AIChE J.*, vol. 51, no. 8, pp. 2328–2342, Aug. 2005, doi: 10.1002/aic.10473.

[158] J. Janecek and P. Paricaud, “Influence of cyclic dimer formation on the phase behavior of carboxylic acids,” *J. Phys. Chem. Basics*, vol. 116, no. 27, pp. 7874–7882, Jul. 2012, doi: 10.1021/jp303051j.

[159] K. Albers, M. Heilig, and G. Sadowski, “Reducing the amount of PCP-SAFT fitting parameters. II. Associating components.,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 326, pp. 31–44, Jul. 2012, doi: 10.1016/j.fluid.2012.04.014.

[160] H.-S. Byun, K. Kim, and M. A. McHugh, “Phase Behavior and Modeling of Supercritical Carbon Dioxide−Organic Acid Mixtures,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, no. 12, pp. 4580–4587, Dec. 2000, doi: 10.1021/ie0001164.

[161] “DIPPR,” Mar. 29, 2012. /dippr.

[162] C. Yushu, A. Afef, M. Fabrice, S. Roland, and M. R. Jeday, “Thermodynamic Modeling of Mixtures Containing Carboxylic Acids Using the PC-SAFT Equation of State,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 42, pp. 13846–13852, Oct. 2012, doi: 10.1021/ie301930q.

[163] J. Briones, J. Mullins, M. Thies, and B.-U. Kim, “Ternary phase equilibria for acetic acid-water mixtures with supercritical carbon dioxide,” *Fluid Phase Equilibria*, vol. 36, pp. 235–246, 1987.

[164] A. Valtz, A. Chapoy, C. Coquelet, P. Paricaud, and D. Richon, “Vapour-liquid equilibria in the carbon dioxide-water system, measurement and modelling from 278.2 to 318.2K,” *Fluid Phase Equilibria*, vol. 36, pp. 235–246, 1987.

[165] A. Bamberger, G. Sieder, and G. Maurer, “High-pressure (vapor+ liquid) equilibrium in binary mixtures of (carbon dioxide+ water or acetic acid) at temperatures from 313 to 353 K,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 17, no. 2, pp. 97–110, 2000.

[166] D. F. Othmer, S. J. Silvis, and A. Spiel, “Composition of Vapors from Boiling Binary Solutions. Pressure Equilibrium Still for Studying Water-acetic acid System,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 9, pp. 1864–1872, 1952.

[167] A. Z. Panagiotopoulos, R. C. Willson, and R. C. Reid, “Phase equilibria in ternary systems with carbon dioxide, water and carboxylic acids at elevated pressures,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 33, no. 3, pp. 321–327, 1988.

[168] A. Bamberger, G. Sieder, and G. Maurer, “High-pressure phase equilibrium of the ternary system carbon dioxide + water + acetic acid at temperatures from 313 to 353 K,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 32, no. 1–3, pp. 15–25, Dec. 2004, doi: 10.1016/j.supflu.2003.12.014.

[169] J. O. Maloney and A. E. Schubert, “The application of rectangular coordinate methods to solvent extraction design,” *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, vol. 36, pp. 741–757, 1940, doi: 10.1002/aic.690080217.

[170] C. Peng, J. P. Crawshaw, G. C. Maitland, J. P. Martin Trusler, and D. Vega-Maza, "The pH of CO2-saturated water at temperatures between 308K and 423K at pressures up to 15MPa," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 82, pp. 129–137, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.supflu.2013.07.001.

[171] R. Lalam, "Fractionnement d'un mélange Eau- Isopropanol par CO2 supercritique," Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, 2016.

[172] R. Alford, M. Burns, and N. Burns, "Dixon Rings - A revolutionary random column packing," *Filtration*, vol. 11, no. 4, pp. 218–223, Oct. 2011.

[173] "Dixon rings," *CROFT filters*. https://www.filters.co.uk/filters/dixon-rings.php.

[174] S. Ergun, "Fluid flow through packed columns," *Chem. Eng. Prog.*, vol. 48, pp. 89–94, 1952.

[175] K. Onda, H. Takeuchi, and Y. Okumoto, "Mass transfer coefficients between gas and liquid phases in packed columns," *J. Chem. Eng. Jpn.*, vol. 1, no. 1, pp. 56–62, 1968, doi: 10.1252/jcej.1.56.

[176] A. Hebach, A. Oberhof, and N. Dahmen, "Density of Water + Carbon Dioxide at Elevated Pressures: Measurements and Correlation," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 49, no. 4, pp. 950–953, Jul. 2004, doi: 10.1021/je034260i.

[177] I. Tsivintzelis, D. Missopolinou, K. Kalogiannis, and C. Panayiotou, "Phase compositions and saturated densities for the binary systems of carbon dioxide with ethanol and dichloromethane," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 224, no. 1, pp. 89–96, Sep. 2004, doi: 10.1016/j.fluid.2004.06.046.

[178] B.-S. Chun and G. T. Wilkinson, "Interfacial tension in high-pressure carbon dioxide mixtures," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 34, no. 12, pp. 4371–4377, 1995.

[179] M. Tamura, M. Kurata, and H. Odani, "Practical method for estimating surface tensions of solutions," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 28, pp. 83–88, 1955.

[180] K. R. Cox and W. G. Chapman, "The Properties of Gases and Liquids, 5th Edition By Bruce E. Poling (University of Toledo), John M. Prausnitz (University of California at Berkeley), and John P. O'Connell (University of Virginia). McGraw-Hill: New York. 2001. 768 pp. $115.00. ISBN 0-07-011682-2.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no. 27, pp. 6745–6745, Jul. 2001, doi: 10.1021/ja0048634.

[181] T. Otake and K. Okada, “Liquid hold-up in packed towers, operating and hold-up without gas flow,” *Kagaku Kogaku*, vol. 17, pp. 176–184, 1953.

[182] R. Ruivo, M. J. Cebola, P. C. Simões, and M. Nunes da Ponte, “Fractionation of Edible Oil Model Mixtures by Supercritical Carbon Dioxide in a Packed Column. Part I: Experimental Results,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, no. 7, pp. 1706–1711, Apr. 2001, doi: 10.1021/ie000747y.

[183] R. Turton, C. Bailie, W. B. Whiting, and J. A. Shaeiwitz, *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes*, Pearson Education, Inc. United States of America, 2009.

[184] A. A. Kiss, *Advanced distillation technologies: design, control and applications*, Chichester: Wiley., vol. 1, 1 vols. 2013.

[185] A. Chauvel, G. Fournier, and C. Raimbault, *Manuel d’évaluation économique des procédés*, TECHNIP., vol. 2ième Edition. Paris, France, 2001.

[186] M. S. Diaz and E. A. Brignole, “Modeling and optimization of supercritical fluid processes,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 47, no. 3, pp. 611–618, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.supflu.2008.09.006.

[187] K. S. Pitzer, D. Z. Lipmann, J. R. . Curl, C. M. Huggins, and D. E. Petersen, “Compressibility factor, vapour pressure and entropy of vaporization,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 77, p. 3433, 1955.

[188] A. Martin, “Conception d’un dispositif microfluidique résistant à la pression pour la caractérisation de l’hydrodynamique de mélanges en conditions proches du domaine supercritique: étude du binaire partiellement miscible CO2-Ethanol,” PhD Thesis, 2016.

[189] R. Kleinrahm, W. Duschek, W. Wagner, and M. Jaeschke, “Measurement and correlation of the (pressure, density, temperature) relation of methane in the temperature range from 273.15 K to 323.15 K at pressures up to 8 MPa,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 20, no. 5, pp. 621–631, May 1988, doi: 10.1016/0021-9614(88)90092-4.

[190] Q. Zhao, M. Mecheri, T. Neveux, R. Privat, and J.-N. Jaubert, “Selection of a Proper Equation of State for the Modeling of a Supercritical CO2 Brayton Cycle: Consequences on the Process Design,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, no. 23, pp. 6841–6853, Jun. 2017, doi: 10.1021/acs.iecr.7b00917.

[191] M. Detcheberry *et al.*, “Thermodynamic modeling of the condensable fraction of a gaseous effluent from lignocellulosic biomass torrefaction,” *Fluid Phase Equilibria*, vol. 409, pp. 242–255, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.fluid.2015.09.025.

[192] J. Gmehling and U. Onken, *Vapor-liquid equilibrium data collection Aqueous-Organic systems*, Chemistry Data Series., vol. 1, 15 vols. Germany: DECHEMA, 1991.

[193] E. Koller, *Aide-mémoire de Génie Chimique*, 4ième édition. 2013.

[194] U. Sievers and R. Eggers, “Heat recovery in supercritical fluid extraction process with separation at subcritical pressure,” *Chem. Eng. Process.*, vol. 35, pp. 239–246, 1996.

[195] M. McHugh and V. Krukonis, *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*. Elsevier, 2013.

Nomenclature

A	énergie libre molaire d'Helmotz ($J.mol^{-1}$)
A	fraction en diluant (diagramme de Janecke)
a	paramètre d'attraction des équations d'état ($J.cm^3.mol^{-2}$)
a_p	surface spécifique du garnissage
A_{ij}	paramètre d'interaction binaire du modèle UNIQUAC ($cal.mol^{-1}$)
B	fraction en soluté (diagramme de Janecke)
b	paramètre de répulsion ou covolume des équations d'état ($cm^3.mol^{-1}$)
d_p	dimension caractéristique du garnissage
f	fugacité (Pa)
g	enthalpie libre molaire de Gibbs ($J.mol^{-1}$)
K_A	constante d'équilibre de dimérisation de l'acide
K_a	constante de dissociation de l'acide
K_{ij}	paramètre d'interaction binaire du modèle GC-PPC-SAFT
K	coefficient de partage
N	nombre de constituants
n	nombre de sites associatifs pour le modèle GC-PPC-SAFT
P	pression (MPa)
p	paramètre du modèle UNIQUAC
q	paramètre du modèle UNIQUAC
R	constante des gaz parfaites ($J.mol^{-}1.K^{-1}$)
R	taux de reflux pour la distillation (chapitre 5)

R_0/P_E	taux de reflux pour le fractionnement
r	volume de van der Waals dans le modèle UNIQUAC
S	fraction solvant (diagramme de Janecke)
S	section de la colonne
S/F	taux de solvant
T	température (K ou °C)
U_{ij}	paramètre d'interaction binaire du modèle GC-PPC-SAFT
u_{ji}-u_{ii}	paramètres d'interaction binaire pour le modèle UNIQUAC (cal.mol^{-1})
V	volume (ml)
W_{ij}	paramètre d'interaction binaire du modèle GC-PPC-SAFT
x	fraction liquide (précisée molaire ou massique)
y	fraction gaz (précisée molaire ou massique)
Z	facteur de compressibilité
z	fraction globale (précisée molaire ou massique)

Lettres grecques

α	paramètres des équations d'état
α	paramètre ajustable équation de Onda (chapitre 3)
ε	fraction de vide du garnissage (chapitre 3)
ϕ	paramètre du modèle UNIQUAC
γ	coefficient d'activité
μ	potentiel chimique
θ	paramètre du modèle UNIQUAC
ρ	masse volumique (g.cm^{-3})
τ	paramètre du modèle UNIQUAC

$\tau_{compression}$	taux de compression (compresseur multi-étagé)
$\tau_{extrait}$	taux de récupération en soluté à l'extrait dépourvu de solvant
$\tau_{raffinat}$	taux de récupération en soluté au raffinat dépourvu de solvant
ω	facteur acentrique
Φ	coefficient de fugacité

Indices

AA	acide acétique
c	critique
D	distillat (distillation)
E	extrait
ext	extraction
F	alimentation
i	constituant
j	constituant
R	raffinat
r	réduite
W	résidu (distillation)

Exposants

-	variables surmontées d'un tiret : grandeurs molaires partielles
*	pur
G	fluide/gaz
L	liquide
V	vapeur

Abréviations

AARE	Average Absolute Relative Error
BM	équation d'état modifiée par Boston et Mathias
GC	Group Contribution
LKP	modèle de Lee, Kesler et Plöocker
MHV1	règles de mélanges Modified Huron Vidal 1st order
PPC	Polar Perturbed Chain
PR	équation d'état de Peng et Robinson
PSRK	règles de mélange Predictive de Soave, Redlich et Kwong
SAFT	Statistical Associating Fluid Theory
SAP	Service Analyse Procédé du Laboratoire
SPEC	module Gestion des Contraintes et des Recyclages dans ProSim Plus
SRK	équation d'état de Soave, Redlich et Kwong
WS	règles de mélange de Wong et Sandler

Annexes

Annexe I

Coefficients indépendant de la température avec GC-PPC-SAFT

Dans la littérature, les coefficients d'interaction binaire des modèles d'association SAFT sont souvent choisis indépendants de la température. Par exemple, pour le binaire CO_2/acide acétique, Kleiner *et al.* [154] comparent les schémas d'association 1A et 2B pour l'acide acétique avec PC-SAFT et trouvent un coefficient K_{ij}=0,06 pour le schéma 1A et K_{ij}=-0,04 pour le schéma 2B (Figure 2. 8). Nguyen *et al.* [152] n'utilisent qu'un seul coefficient indépendant de la température pour modéliser l'équilibre liquide-vapeur, liquide-liquide ou liquide-liquide-vapeur du mélange CO_2/alcool.

Yushu *et al.* [162] déterminent un K_{ij} isobarique pour le système eau-acide acétique de -0,111 et un K_{ij} isotherme égal à -0,152. Ils expliquent une assez forte déviation entre les données expérimentales et modélisées par le fait que ce coefficient d'interaction est maintenu constant alors qu'un coefficient d'interaction dépendant de la température entraînerait de meilleurs résultats. Ils choisissent par la suite d'utiliser un coefficient dépendant de la température et trouvent eux aussi une relation linéaire entre ce coefficient et la température (dont la valeur n'est pas comparable avec celle trouvée dans notre travail car ils utilisent le modèle PC-SAFT et non PPC-SAFT).

L'étude des systèmes binaires et du ternaire avec des coefficients d'interaction binaire indépendants de la température pour GC-PPC-SAFT est similaire à celle présentée précédemment c'est pourquoi nous ne montrerons ici que les résultats finalement obtenus en termes de coefficients d'interaction binaire (Tableau 2. 13) et diagrammes de parité (Figure I. 1).

Tableau 2. 13. Coefficients d'interaction binaire pour GC-PPC-SAFT déduits de l'étude des binaires

Composé 1	*Composé 2*	*Kij*	*Uij*	*Wij*
CO_2	Eau	0,0099	0,0989	-0,0270
CO_2	Acide	0,0647	-1,3852	0,1213
Eau	Acide	-0,0883	-0,1187	0,0143

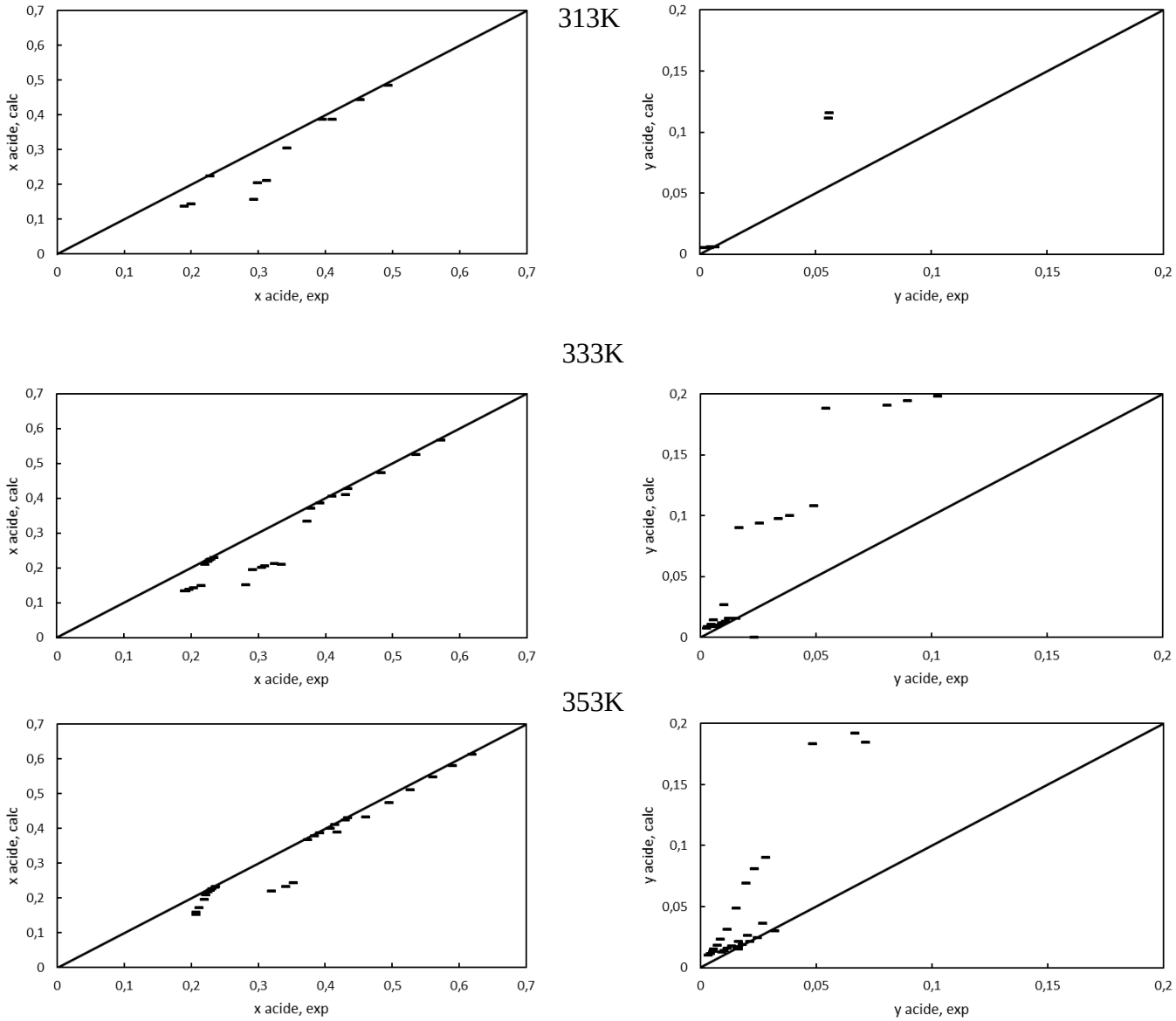


Figure I. 1. Diagrammes de parités pour y acide acétique à différentes températures (313K, 333K, 353K) pour des pressions comprises entre 5 et 16 MPa, comparaison de la fraction molaire en acide acétique dans la phase vapeur expérimentale [168] en fonction de la fraction molaire en acide acétique dans la phase vapeur calculée par GC-PPC-SAFT

On peut conclure, au vu de la Figure I. 1, que l'utilisation de coefficients d'interaction binaire indépendants de la température conduit à de relativement bonnes prédictions de la fraction molaire en acide acétique côté liquide mais par contre la fraction molaire en acide acétique côté vapeur est largement surestimée par le modèle. Par conséquent, nous favoriserons l'utilisation de coefficients d'interaction binaire dépendants de la température lors de l'utilisation du modèle GC-PPC-SAFT notamment lors de la modélisation du procédé.

Etude thermodynamique du ternaire CO_2-eau-acide acétique

Résultats de l'étude du système ternaire (chapitre 2, paragraphe 2.4.4) pour GC-PPC-SAFT et SRK-PSRK-UNIQUAC : Coefficients d'interaction binaires calculés à différentes températures.

Tableau I. 1. Coefficients d'interaction binaire pour le ternaire CO_2-eau-acide acétique à T=313,3K

Composé 1	***Composé 2***	***Kij***	***Uij***	***Wij***
CO_2	Eau	-0,0348	0,1989	0,0333
CO_2	Acide	-0,0016	0,4869	0,0825
Eau	Acide	-0,1900	-0,0318	0,0338

Tableau I. 2. Coefficients d'interaction binaire pour le ternaire CO_2-eau-acide acétique à T=323,15K

Composé 1	***Composé 2***	***Kij***	***Uij***	***Wij***
CO_2	Eau	-0,0089	0,1202	0,0180
CO_2	Acide	-0,0085	0,4554	0,0998
Eau	Acide	-0,1803	-0,0325	0,0361

Tableau I. 3. Coefficients d'interaction binaire pour le ternaire CO_2-eau-acide acétique à T=333,1K

Composé 1	***Composé 2***	***Kij***	***Uij***	***Wij***
CO_2	Eau	0,0075	0,1145	-0,0252
CO_2	Acide	0,0084	0,3994	0,1012
Eau	Acide	-0,1768	-0,0323	0,0224

Tableau I. 4. Coefficients d'interaction binaire pour le ternaire CO_2-eau-acide acétique à T=353,2K

Composé 1	***Composé 2***	***Kij***	***Uij***	***Wij***
CO_2	Eau	0,0294	0,0358	-0,0601
CO_2	Acide	0,0250	0,1602	0,1106
Eau	Acide	-0,1424	-0,0338	0,0210

Tableau I. 5. Coefficients d'interaction binaire pour SRKBM-PSRK-UNIQUAC

Composé 1	***Composé 2***	A_{ij}^0	A_{ji}^0	A_{ij}^T	A_{ji}^T
CO_2	Eau	20,0966	-137,8626	5,0712	2,6802
CO_2	Acide	-50,5959	-18,3955	-1,3270	2,3000
Eau	Acide	0,7368	0,7561	-0,3427	0,2989

Annexe II

Présentation du logiciel PhreeqC et programme

Le principe de calcul repose sur le schéma suivant (Figure II. 1).

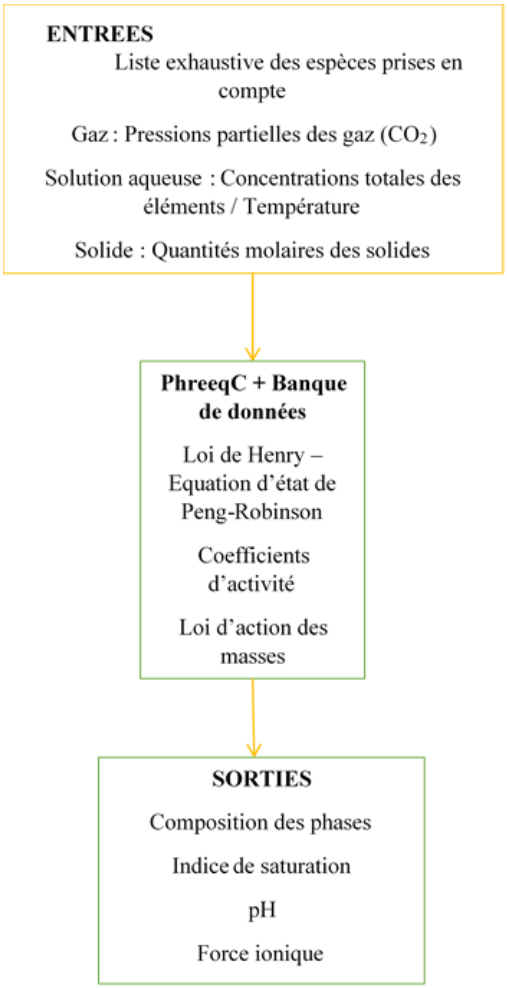


Figure II. 1. Principe de calcul avec le logiciel PhreeqC - Schéma réalisé par Laurent Cassayre

Sur la Figure II. 1 sont représentés 3 blocs : le bloc d'entrée, le bloc de travail du programme et le bloc de sortie. Il faut rentrer tous les composés susceptibles d'intervenir. Il faut entrer la liste des réactifs mais aussi la liste des produits finaux possibles. Si une espèce mentionnée n'est pas présente à l'état final, cela signifie qu'elle n'est pas stable dans les conditions choisies.

Le système fonctionne à l'aide de base de données. Plusieurs sont à la disposition des utilisateurs. Le programme permet aussi d'ajouter des composants absents des bases de données. Une fois que le bloc d'entrée est complet, on entre un certain nombre d'instructions qui permettent de prendre en compte les réactions impliquées. Le programme fonctionne pour

des systèmes fermés. Il utilise 2 familles d'équations : les équations d'équilibre entre les activités des constituants et le bilan matière pour chaque élément chimique présent par défaut.

En ce qui concerne les équilibres, le programme utilise la loi de Henry pour les équilibres vapeur-liquide. En début de programme, Laurent Cassayre a rajouté des données concernant l'équation d'état de Peng-Robinson. Quant à la phase aqueuse, un modèle de Debye Hückel étendu est utilisé pour le calcul des coefficients d'activités.

Le cœur du programme PhreeqC est capable de calculer les coefficients d'activités à partir de cinq modèles différents. La majorité de ces modèles sont basés sur le formalisme de Debye-Hückel, qui prend en compte les interactions coulombiennes entre ions, selon l'équation II.1 :

$$log\gamma_i = -\frac{A(T)z_i^2\sqrt{I}}{1 + B(T)a_0^i\sqrt{I}} \qquad \textit{II. 1}$$

Avec A et B qui s'exprime selon les équations II.2 et II.3 :

$$A(T) = \frac{e^2 B(T)}{2{,}303 \times 8\pi\varepsilon_0\varepsilon_r kT} \qquad \textit{II. 2}$$

$$B(T) = \left(\frac{2e^2 N}{\varepsilon_0\varepsilon_r kT}\right)^{1/2} \qquad \textit{II. 3}$$

Dans l'expression de γ_i , les coefficients A et B dépendent uniquement de la température et de la nature du solvant (par ε_r). A l'inverse, a_0^i dépend de l'espèce i. Ce paramètre est globalement lié au rayon ionique de i, mais il nécessite une détermination empirique : c'est un paramètre ajustable du modèle, qui doit être renseigné dans la base de données pour chaque espèce.

Dans notre programme nous avons utilisé le modèle LLNL, équation de Debye-Hückel étendue de type B-dot (2 paramètres) : Ce modèle a la même forme que le précédent, à la différence importante que le coefficient $B(T)$ dépend de la température mais pas de l'espèce en solution. Outre la charge zi, un seul paramètre (a_0^i) est donc lié à l'espèce i (équation II.4).

$$log\gamma_i = -\frac{A(T)z_i^2\sqrt{I}}{1 + B(T)a_0^i\sqrt{I}} + \dot{b}(T)I \qquad \textit{II. 4}$$

La qualité des résultats obtenus dépend de la précision des entrées et de la qualité des données fournies par les bases de données.

Programme

```
# BDD : LLNL

### Paramètres pour Peng Robinson : Validés LC février 2016  ###

PHASES

CO2(g)
        CO2 +1.0000 H2O  =  + 1.0000 H+ + 1.0000 HCO3-
      -log_k           -7.8136
      -delta_H    -10.5855    kJ/mol      # Calculated enthalpy of reaction
      CO2(g)
      -analytic -8.5938e+001 -3.0431e-002 2.0702e+003 3.2427e+001
3.2328e+001
      -T_c  304.2
      -P_c   72.86
      -Omega 0.225
H2O(g)
        H2O  =  + 1.0000 H2O
      -log_k           1.5854
      -delta_H    -43.4383    kJ/mol
      -analytic -1.4782e+001 1.0752e-003 2.7519e+003 2.7548e+000
4.2945e+001
      -T_c  647.3
      -P_c  217.60
      -Omega 0.344

############  Réacteur   #############

SOLUTION 1
pH 7 charge
water 0.1                          # 100 mL d'eau distillée



EQUILIBRIUM_PHASES 1

CO2(g) 2 100                       #log P (atm) / nbre de mole (100:excès)


REACTION_TEMPERATURE
40
#50 250 in 41 steps                # exemple pour faire varier la
température

REACTION                           # Ajout d'acide acétique 5% massique
HAcetate 0.0833                    # en moles


SAVE solution 1
```

Annexe III

Protocole opératoire expérimental

La première étape du protocole opératoire est d'allumer le groupe frigorigène qui contrôle la température du condenseur et assure que le CO_2 soit pompé à l'état liquide. Il faut également vérifier le niveau de liquide dans la chaudière qui contrôle la température des séparateurs et du CO_2 à l'entrée de la colonne. Les colliers chauffants entourant la colonne sont allumés pour préchauffer la colonne (et peuvent être éteints et allumés tout au long des expérimentations pour aider à maintenir la colonne à la température souhaitée). Les déverseurs (positionnés l'un après la colonne et l'autre après le séparateur 1) sont fermés. Lorsque le groupe frigorigène atteint la température souhaitée (5°C), on ouvre la vanne reliant la bouteille de CO_2 et l'installation. L'installation se stabilise alors à la pression de la bouteille soit 5,5 MPa.

A partir de là, cette procédure de démarrage est modifiée par rapport à l'étude précédente sur la récupération de l'isopropanol [171] et permet de limiter l'entraînement de l'alimentation liquide par le CO_2 directement dans l'extrait.

Le CO_2 préchauffé à la température souhaitée est dans un premier temps introduit au débit de 5 kg/h approximativement en pied de colonne durant trente minutes approximativement jusqu'à ce que la température de la colonne soit constante et à une température proche de la température souhaitée pour l'expérimentation. La pression de la colonne est gérée par l'ouverture du déverseur situé après la colonne. Puis la pompe CO_2 est arrêtée. Dans un second temps, la solution d'alimentation d'acide acétique à 5% massique préchauffée (via le bain thermostaté) est introduite en tête de colonne et le débit est maintenu jusqu'à ce qu'on le retrouve en pied de colonne puis le timer est mis en place. A noter que le temps de résidence dans la colonne est aux alentours de 100 secondes pour un débit de 0,48 kg/h. La troisième étape est le redémarrage de la pompe CO_2.

Concernant le protocole d'arrêt, les deux pompes (solvant et alimentation) sont arrêtées, la vanne reliant la bouteille de CO_2 et la colonne est fermée, la bouteille de CO_2 doit être fermée. Le programmateur temporel peut être réglé sur 1 seconde d'ouverture 1 seconde de fermeture pour purger la colonne.

Annexe IV

Caractérisation du garnissage DIXON

Comme nous avons été surpris par la très haute valeur de la surface spécifique (2378 m^2/m^3) du garnissage DIXON revendiquée par le fournisseur [172], [173] nous avons voulu crédibiliser cette valeur par une estimation approximative.

A partir de la valeur N de 24400 anneaux par litre annoncée par le fournisseur, on peut estimer la surface spécifique selon l'équation IV.1 :

$$a = (2(\pi \times d \times l) + 0.5 \times d \times l) \times N = 1490\ m^2/m^3 \qquad IV.\ 1$$

d et l correspondent respectivement au diamètre et à la longueur de l'anneaux (3mm)

Cette valeur de 1490 m^2/m^3 se rapproche de la valeur donnée par le constructeur (2378 m^2/m^3). Néanmoins cette valeur est plus faible parce que notre calcul ne prend pas en compte la rugosité des anneaux métalliques qui augmente la valeur de la surface des cylindres.

Nous avons aussi voulu vérifier la valeur de 24400 anneaux par litre en faisant un test dans un bécher de 200 ml.

Dans ce bécher, nous pouvons mettre 428 anneaux soit 21500 anneaux dans 1 litre. Evidemment, ce test n'est pas d'une grande précision mais la valeur trouvée est cohérente avec celle donnée par le constructeur.

Nous avons pesé les 428 anneaux pour en déduire la masse volumique et nous trouvons une masse volumique de 650 kg/m^3, valeur proche des 570 kg/m^3 donnée par le constructeur.

Annexe V

Courbes d'étalonnages

i. Réfractomètre numérique automatique

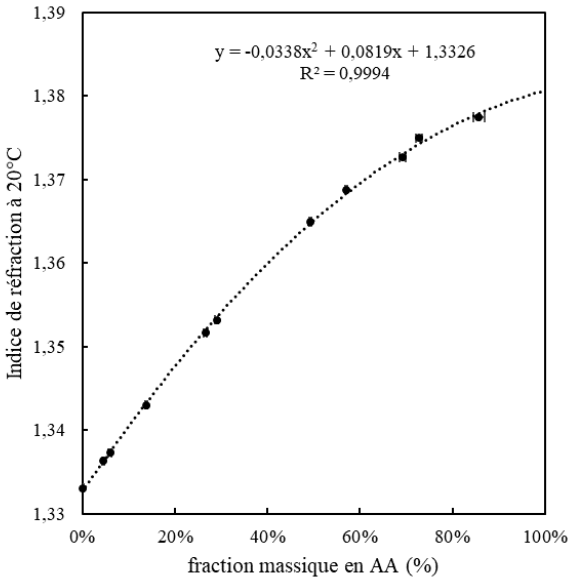


Figure V. 1. Courbe d'étalonnage réfractomètre automatique, indice de réfraction en fonction de la fraction massique en acide acétique à 20°C

ii. Réfractomètre manuel

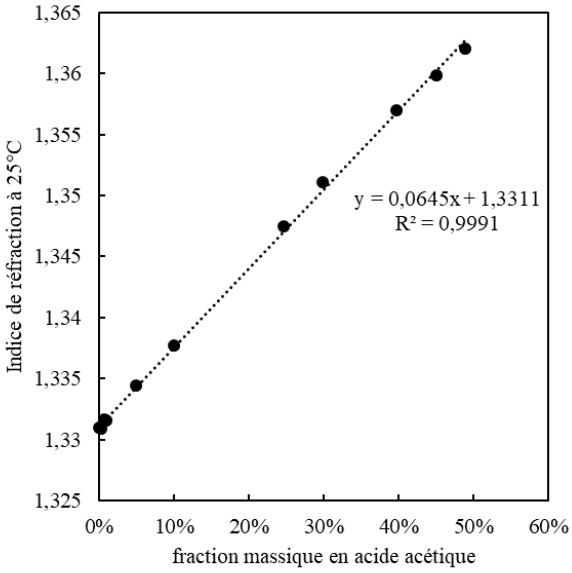


Figure V. 2. Courbe d'étalonnage réfractomètre manuel à 25°C, indice de réfraction fonction de la fraction massique en acide acétique

Concernant le refractomètre manuel utilisé, la courbe (Figure V. 2) ne dépasse pas les 50% massique en acide acétique dû à la présence d'un joint en silicone entourant la lentille.

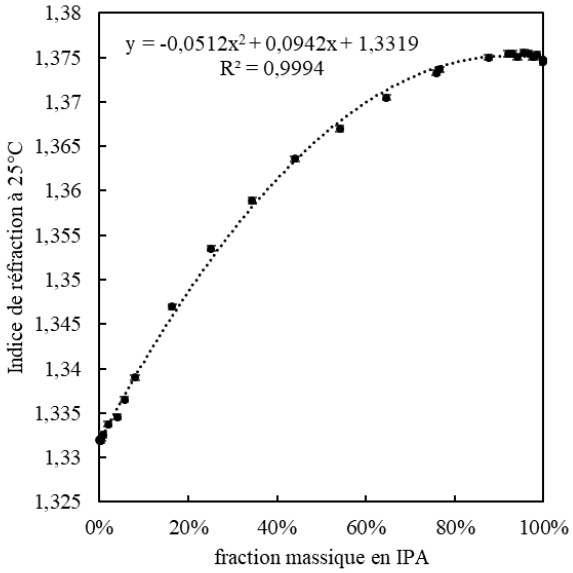


Figure V. 3. Courbe d'étalonnage refractomètre manuel pour l'isopropanol à 25°C, Indice de réfraction en fonction de la fraction massique en isopropanol

iii. Spectroscopie UV-visible

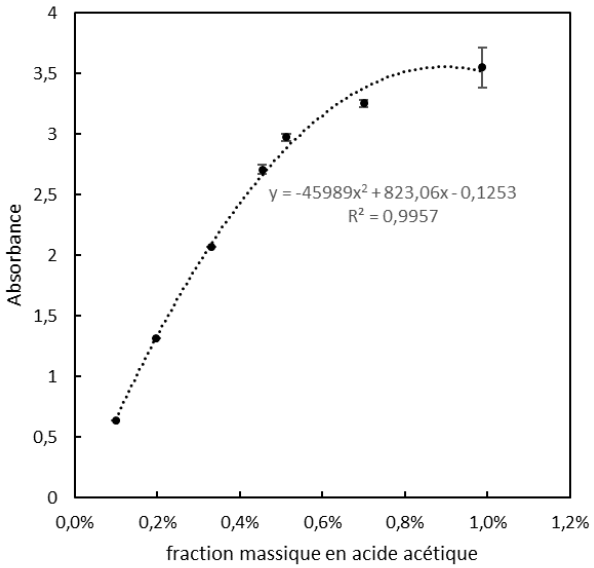


Figure V. 4. Courbe d'étalonnage spectroscopie UV-visible, absorbance en fonction de la fraction massique en acide acétique à 201 nm

Annexe VI

Description du programme de simulation de la colonne avec un modèle de non-équilibre

La structure du programme implémenté sous Matlab® est présentée sur la Figure VI. 1. Nous présenterons dans ce paragraphe les différents composants de la structure du programme.

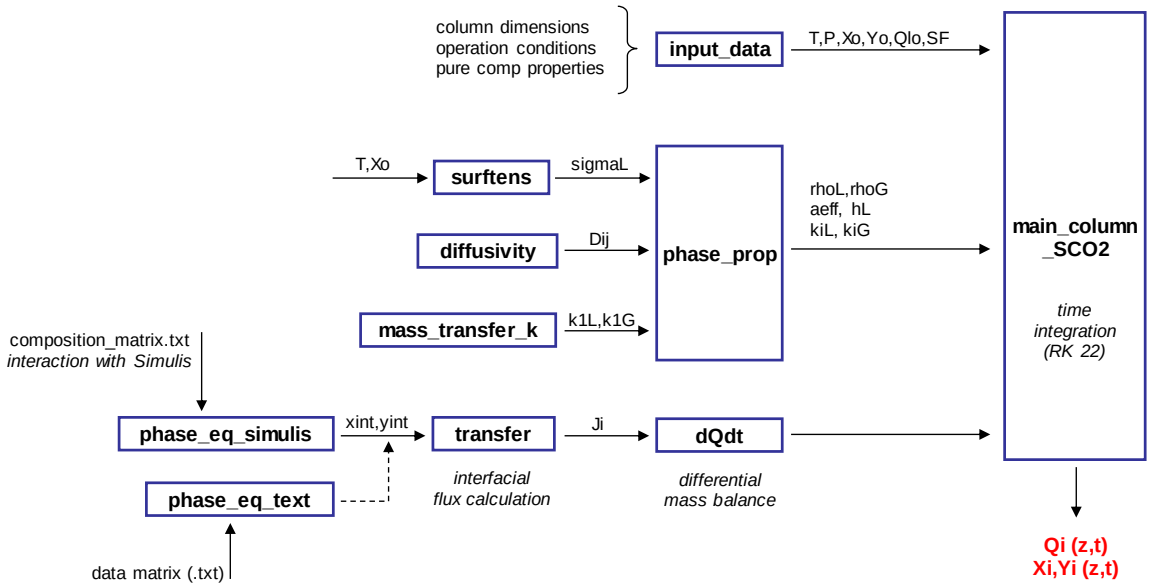


Figure VI. 1. Structure du programme réalisé par Nicolás Gañán

Le programme est composé de plusieurs fichiers appelés dans un fichier principal décrivant la colonne de fractionnement (*main_column_sCO2*).

Le fichier *input_data* est le fichier dans lequel nous donnons les conditions opératoires telles que la pression, la température, le débit d'alimentation liquide, le taux de solvant et la composition de l'alimentation liquide et de la phase solvant. On renseigne également les dimensions de la colonne (hauteur et diamètre interne) et les caractéristiques du garnissage (fraction de vide, surface spécifique, longueur caractéristique). Enfin on doit indiquer certaines propriétés des corps purs tels que la masse molaire, le volume molaire, les propriétés critiques, le moment dipolaire et la tension de surface.

Le fichier *diffusivity* comprend l'estimation des coefficients de diffusion binaire (D_{ij}) par la méthode de Wilke and Chang [180].

Le fichier *mass_transfer_k* calcule les coefficients de transfert de matière du soluté dans la phase liquide (k_L) et dans la phase vapeur (k_F) grâce aux corrélations de Onda *et al.* [175] utilisées pour des systèmes gaz-liquide. Plus de détails sont donnés dans le corps du manuscrit au chapitre 3.

Le fichier *surftens* est un fichier qui a été supprimé par rapport au travail de N. Gañan comme expliqué dans le corps du manuscrit au chapitre 3.

Le fichier *phase_prop* renseigne la masse volumique et la viscosité rentrées manuellement par l'utilisateur à différentes températures et pressions. Pour la phase liquide on fait l'approximation d'un liquide composé d'eau pure et pour la phase vapeur, de CO_2 pur. Pour la phase liquide, les nombres de Reynolds (de même pour la phase vapeur), de Galilée et de Weber sont calculés ainsi que la fraction de surface mouillée estimée par la corrélation de Onda [175].

Les fichiers *phase_eq_simulis* et *phase_eq_text* sont des fichiers permettant l'incorporation de l'équilibre thermodynamique dans les calculs soit à travers un fichier *text* où les valeurs des équilibres entre phases pour chaque constituant sont déjà renseignées soit à travers un fichier où le calcul d'équilibre entre phase se fait via Simulis Thermodynamics (serveur décrit dans le chapitre 2). Nous avons choisi de travailler avec ce dernier système. Dans les deux cas, les résultats sont interpolés grâce à une interpolation par spline cubique.

Le fichier *transfer* résout le système d'équations formé par l'égalité des flux à l'interface et les relations d'équilibre pour calculer les concentrations à l'interface des composés et par la suite calculer les densités de flux de matière. L'égalité des flux et l'interpolation de la fonction Yintfc1=y1fit(Xintfc1) sont résolus en même temps avec la fonction *fsolve*.

Le fichier *dQdt* contient les équations différentielles de bilan de matière pour chaque composé dans la phase liquide et dans la phase supercritique. Les bilans matière sont résolus en terme de débit partiels avec un gradient de débit partiel discrétisé et fait appel au fichier *transfer* pour le calcul des flux de transfert de matière à l'interface.

Enfin le fichier principal, *main_column_sCO2*, fait appel à tous les fichiers décrits ci-dessus. A noter que la colonne est discrétisée en N=100, les compositions et débits sont initialisés pour le temps t=0, on sélectionne des paramètres de temps d'intégration via le solveur Runge-Kutta 22.

La Figure VI. 2 nous montre certains des profils que l'on peut obtenir après simulation avec ce modèle de non-équilibre.

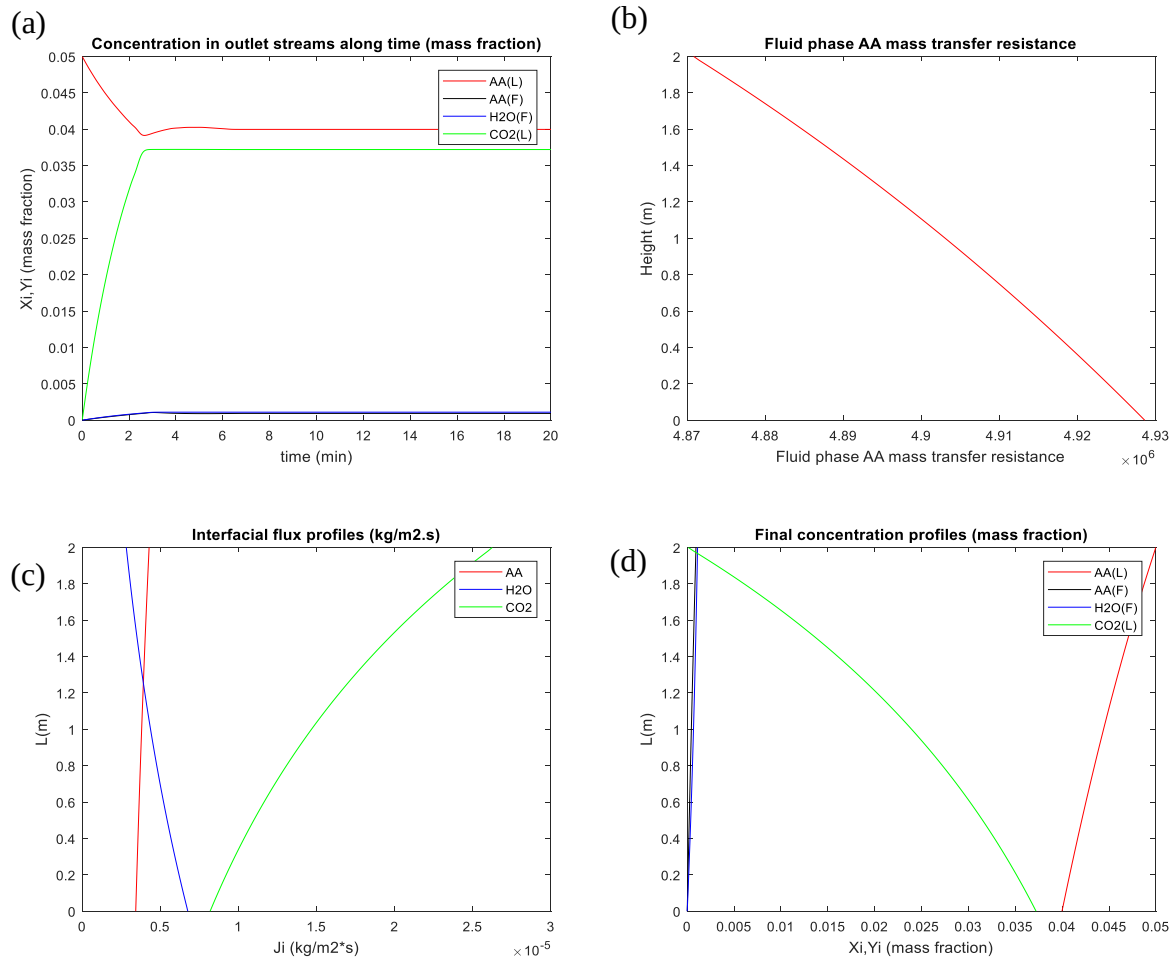


Figure VI. 2. Profils obtenus avec la simulation de non-équilibre sous Matlab (a) les concentrations dans les courants sortants au cours du temps (b) la résistance au transfert de matière dans la phase fluide le long de la colonne (c) les profils des flux à l'interface le long de la colonne (d) les profils des concentrations finales (massiques) le long de la colonne – Simulations faites avec le modèle thermodynamique SRK avec α = 0,05, à 40°C, 10 MPa, S/F=10

On peut voir sur la Figure VI. 2a, la concentration des différents constituants dans les courants sortants en fonction du temps. On constate que le régime permanent de simulation et non de la colonne est atteint après 5 minutes au vu de la linéarité des courbes. Dans la phase liquide, la concentration en acide acétique diminue très légèrement (effectivement on récupère un raffinat encore chargé en acide). Sur la Figure VI. 2b, on peut observer la résistance au transfert de l'acide dans la phase fluide (résistance au transfert la plus élevée) tout au long de la colonne. L'évolution semble faible et passe de $4{,}87.10^{-6}$ à $4{,}93.10^{-6}$ s/m. Sur la Figure VI. 2c, on voit le profil des flux à l'interface le long de la colonne avec un flux plus important du CO_2 et un flux de l'eau et de l'acide plus faible. Enfin, sur la Figure VI. 2d, on distingue les profils des concentrations finales le long de la colonne et on constate que ces concentrations évoluent tout au long de la colonne.

Annexe VII

Résultats de simulation avec modèle de non-équilibre avec modèle thermodynamique SAFT et comparaison avec résultats expérimentaux

i. Détermination du coefficient alpha

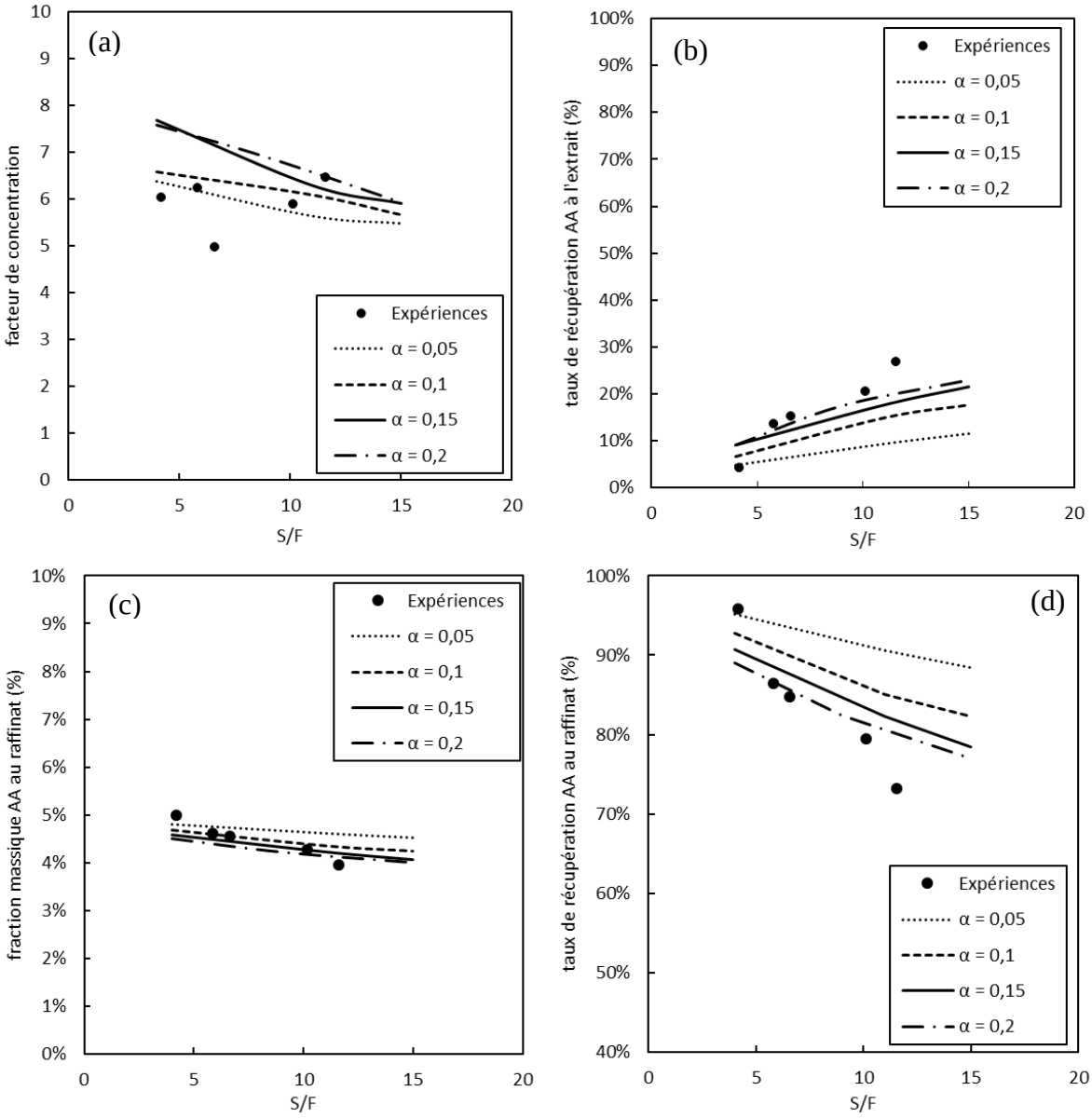


Figure VII. 1. Comparaison entre expérimentations (●) et simulation avec modèle GC-PPC-SAFT pour différents valeurs du coefficient α. Influence du taux de solvant sur le facteur de concentration, les taux de récupération à l'extrait et au raffinat et la fraction massique en acide au raffinat à 40°C, 10 MPa

On peut observer sur la Figure VII. 1 que la modélisation de la colonne avec l'équilibre thermodynamique à l'interface représenté par le modèle thermodynamique SAFT représente

bien les tendances obtenues expérimentalement, à condition d'ajuster le coefficient α, qui a été choisi entre 0,05 et 0,2.

Si on considère les taux de récupérations et la fraction massique en acide acétique au raffinat, α = 0,2 devrait être choisi car les valeurs simulées avec ce paramètre représentent mieux les valeurs expérimentales. Cependant, si on considère le facteur de concentration (Figure VII. 1a), les valeurs simulées avec α = 0,2 sont surestimées par rapport aux valeurs expérimentales, α = 0,1 devrait alors être choisi. On constate aussi que le facteur de concentration expérimental varie peu malgré l'augmentation du taux de solvant alors que le facteur de concentration obtenu par modélisation diminue avec l'augmentation du taux de solvant.

Nous avons donc choisi une valeur intermédiaire pour α soit α = 0,15 pour la modélisation avec un modèle de non-équilibre de la colonne avec le modèle thermodynamique SAFT.

ii. Comparaison entre résultats expérimentaux et résultats de simulation avec modèle de non-équilibre avec modèle thermodynamique SAFT

Tableau VII. 1. Résultats expérimentaux de l'extraction supercritique de l'acide acétique comparés aux résultats obtenus par simulation avec SAFT

	Conditions opératoires			*Raffinat*		*Extrait*			*Raffinat (simu)*		*Extrait (simu)*		
Exp	P (MPa)	T (°C)	S/F	x_{AA} (%mass dépourvu de solvant)	τ_{AA} (%) (bilan matière)	x_{AA} (%mass dépourvu de solvant)	τ_{AA} (%) (bilan matière)	**Facteur de concentration**	x_{AA} (%mass)	τ_{AA} (%)	x_{AA} (%mass)	τ_{AA} (%)	**Facteur de concentration (simu)**
1	10	40	4,2	5,00±0,21	96,2	31,25±2,19	4.2	**6,03**	4,59	90,68	37,66	9,32	**7,53**
2	10	40	5,8	4,61±0,21	86,4	32,58±2,19	13,6	**6,24**	4,51	88,80	33,37	10,55	**6,67**
3	10	40	6,6	4,54±0,21	84,7	25,81±2,19	15,3	**4,97**	4,50	88,48	33,99	12,27	**6,80**
4	10	40	10,1	4,27±0,21	79,5	30,45±2,19	20,5	**5,88**	4,30	83,83	31,62	16,33	**6,32**
5	10	40	11,6	3,96±0,21	73,2	33,44±2,19	26,8	**6,45**	4,24	82,28	30,40	17,72	**6,08**
6	10	45	4,2	4,70±0,21	91,3	25,13±2,19	8,7	**4,97**	4,64	91,72	34,12	6,97	**6,82**
7	10	45	6,3	4,41±0,21	83,7	20,88±2,19	16,3	**4,13**	4,55	89,56	34,37	10,49	**6,87**
8	10	45	10,1	4,36±0,21	83,4	26,52±2,19	16,6	**5,24**	4,41	86,22	30,31	13,74	**6,06**
9	15	40	9,3	3,67±0,21	69,2	41,12±2,19	30,8	**8,06**	4,06	78,53	33,12	21,23	**6,62**
10	15	45	10,1	3,52±0,21	66,6	39,65±2,19	33,4	**7,84**	4,02	77,73	32,54	22,33	**6,51**
11	10	60	9,7	4,80±0,21	86,0	10,27±2,19	14,0	**1,98**	4,72	92,33	17,17	7,67	**3,43**

iii. Influence du taux de solvant

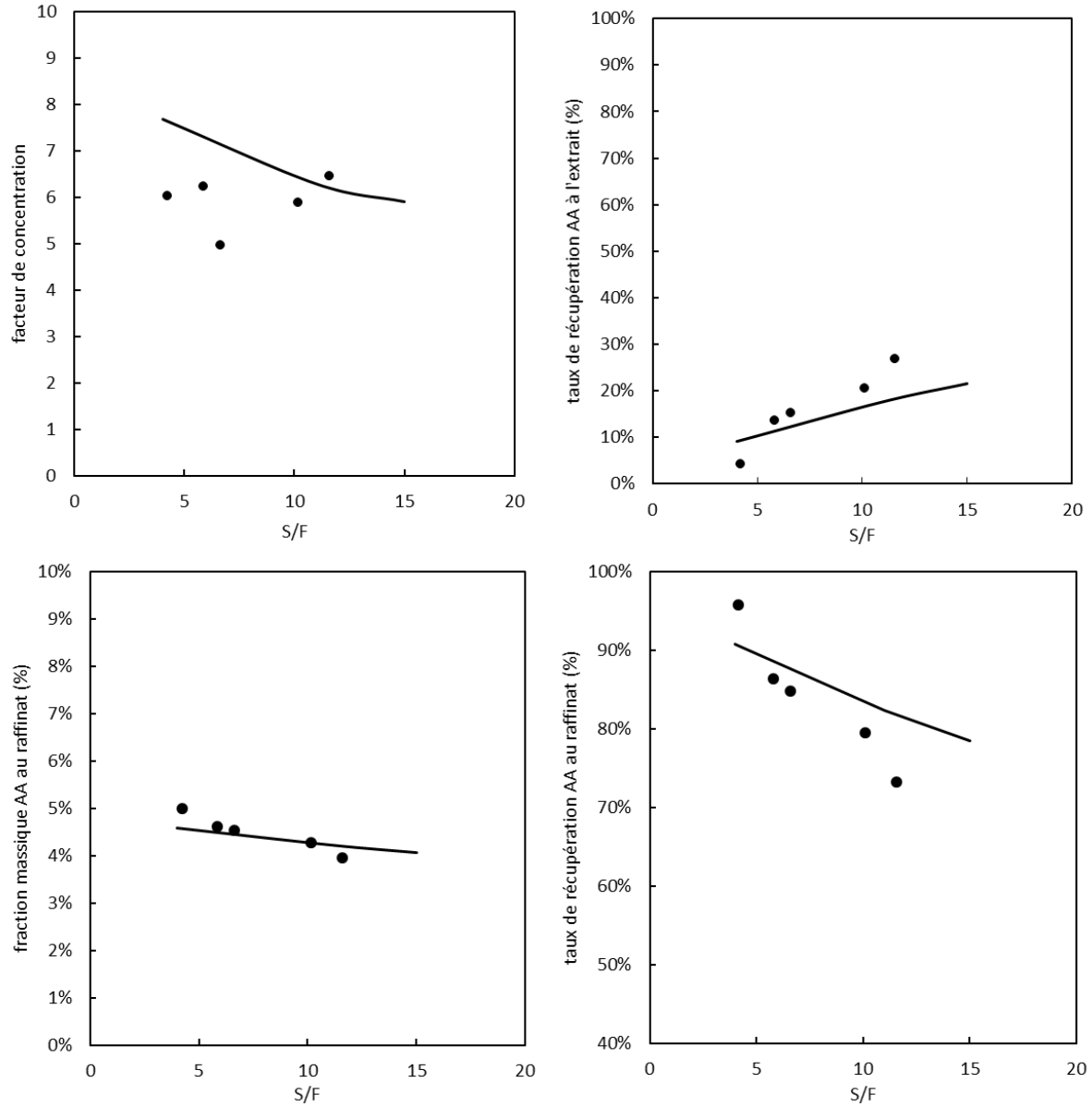


Figure VII. 2 Comparaison entre points expérimentaux (●) et modélisation avec SAFT (α=0,15). Influence du taux de solvant sur le facteur de concentration, les taux de récupération à l'extrait et au raffinat et la fraction massique en acide au raffinat à 40°C, 10 MPa

On constate sur la Figure VII. 2 que les taux de récupération à l'extrait et au raffinat ainsi que la fraction massique en acide au raffinat sont bien représentés par la simulation avec modèle de non-équilibre avec le modèle thermodynamique SAFT. Nous avons vu, dans le corps du manuscrit que le facteur de concentration (et par conséquent la fraction massique en acide à l'extrait) était surestimé par la simulation avec le modèle SRK. Il est bien mieux représenté par le modèle SAFT.

iv. Influence de la température

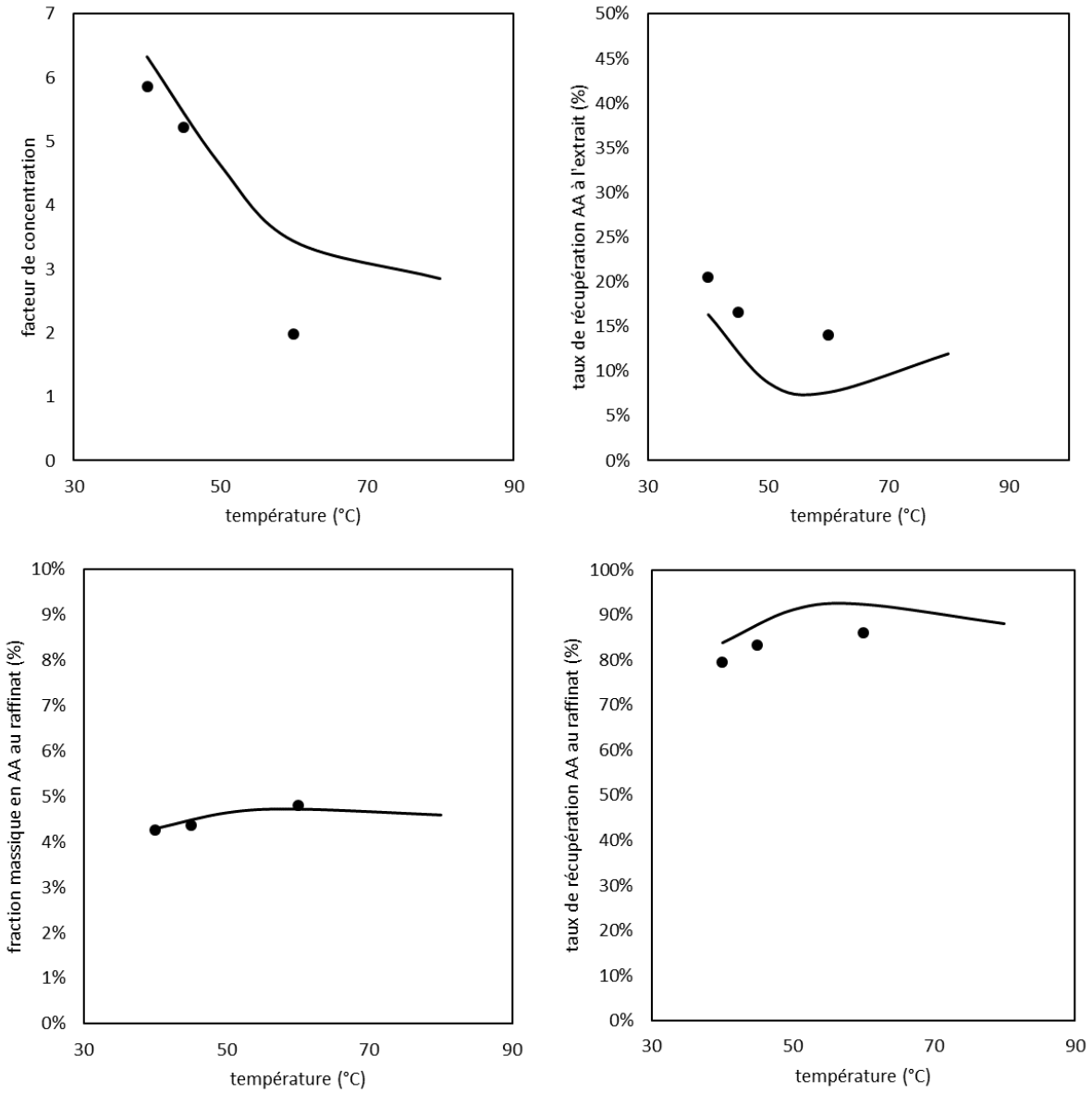


Figure VII. 3. Comparaison entre expérimentations (●) et résultats obtenus par simulation avec SAFT. Influence de la température sur le facteur de concentration, les taux de récupération à l'extrait et au raffinat et la fraction massique en acide au raffinat à 10 MPa pour S/F≈10

Par simulation, si on augmente la température de 40°C à 60°C, on diminue le facteur de concentration de 6,3 à 3,4 selon les simulations avec SAFT comme modèle thermodynamique (Tableau VII. 1). Les résultats de simulation sont identiques avec ceux présentés dans le corps du manuscrit mis à part, comme pour l'influence du taux de solvant étudié précédemment, le facteur de concentration, mieux représenté par la simulation avec le modèle SAFT. Les allures particulières des courbes décrites dans le manuscrit sont aussi obtenues avec la simulation avec ce modèle thermodynamique (Figure VII. 3).

v. Influence de la pression

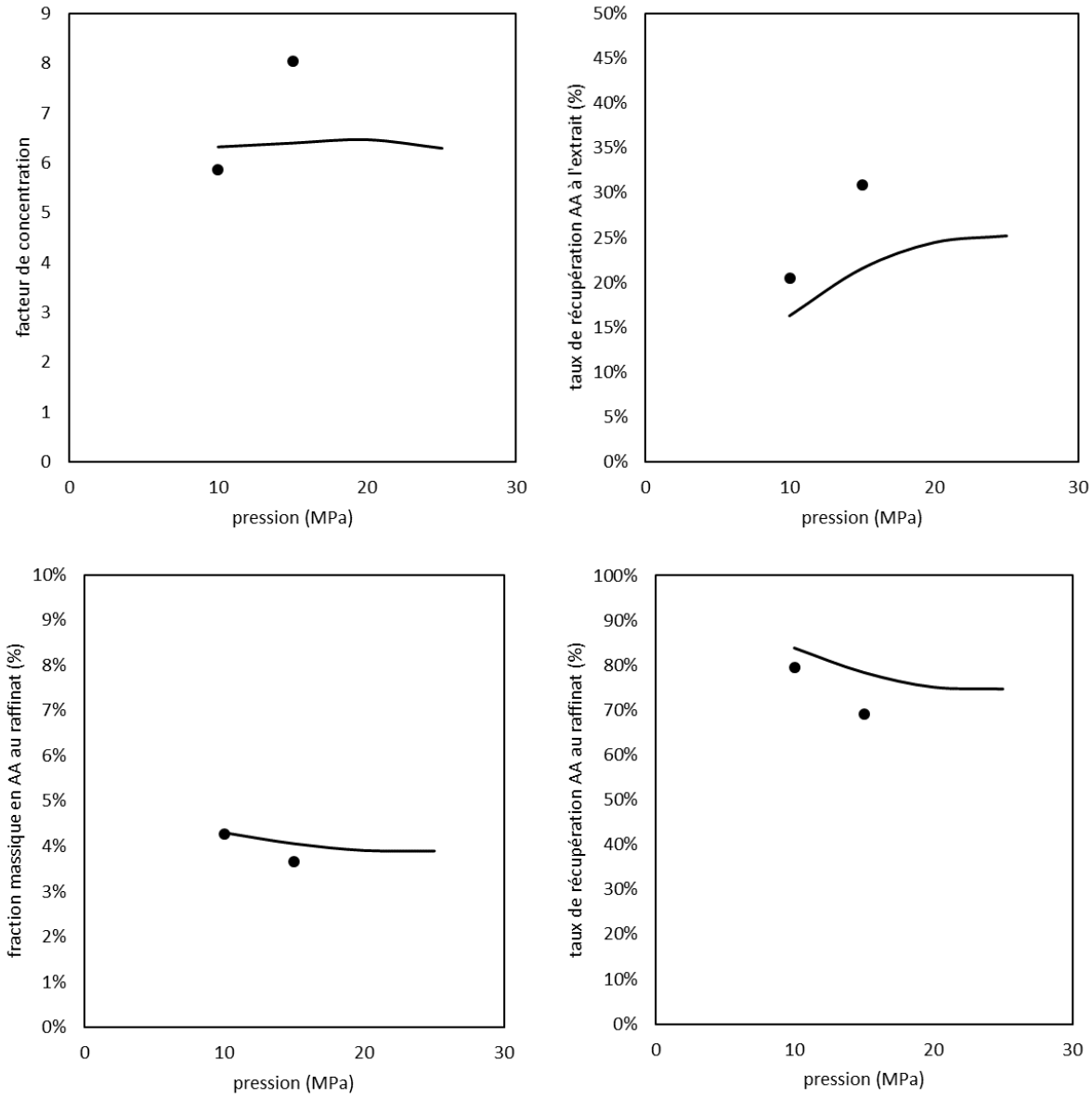


Figure VII. 4. Comparaison entre expérimentations (●) et résultats obtenus par simulation avec SAFT (trait continu). Influence de la pression sur le facteur de concentration, les taux de récupérations à l'extrait et au raffinat et la fraction massique en acide au raffinat à 40°C pour S/F≈10

Concernant les résultats obtenus par simulation des taux de récupération (Figure VII. 4) et de la fraction massique au raffinat, les deux modèles thermodynamiques proposent des tendances identiques. La même conclusion que les deux paragraphes précédents sur le facteur de concentration simulé peut être faite. Même si on observait une augmentation nette du facteur de concentration en fonction de la pression par les simulations avec le modèle thermodynamique SRK, la simulation avec le modèle thermodynamique SAFT, indique un facteur de concentration en très légère augmentation avec l'augmentation de la pression (de 6,3 à 10 MPa à 6,6 à 15 MPa, Tableau VII. 1)

Annexe VIII Article scientifique

J. of Supercritical Fluids 157 (2020) 104680

Contents lists available at ScienceDirect

The Journal of Supercritical Fluids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/supflu

Fractionation of a dilute acetic acid aqueous mixture in a continuous countercurrent packed column using supercritical CO_2: Experiments and simulation of external extract reflux

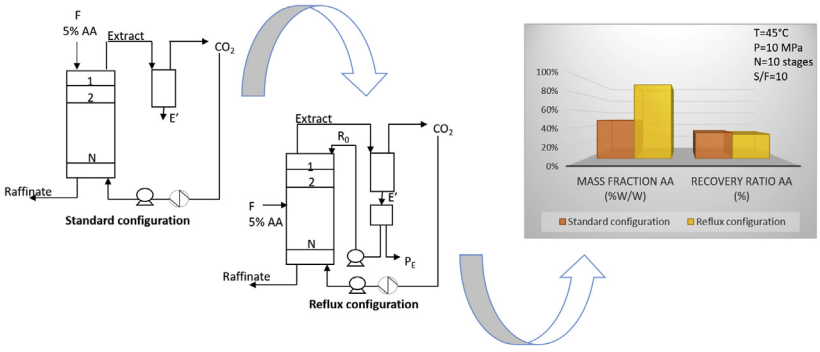
A. Novella, S. Camy, J.-S. Condoret*

Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France

HIGHLIGHTS

- Supercritical separation of acetic acid-water mixtures was experimentally studied.
- Purity and recovery ratio of AA proved to be low due to thermodynamic limitation.
- Simulation of external extract reflux was performed using the Prosim Plus software.
- Use of reflux significantly increased the mass fraction of AA in the extract.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:
Received 31 July 2019
Received in revised form 8 October 2019
Accepted 4 November 2019
Available online 9 November 2019

Keywords:
Supercritical CO_2
Fractionation
Acetic acid
Continuous countercurrent column
Simulation
Extract reflux

ABSTRACT

Fractionation of dilute acetic acid aqueous mixtures was operated using a continuous countercurrent packed column with supercritical CO_2. A generic procedure was developed to assess the feasibility of such an operation. Experiments were performed using a 2 m high and 17 mm inner diameter column, in the range (10–15 MPa) and (40 °C–60 °C). Thermodynamics of the mixture was described using the Soave-Redlich-Kwong equation modified by Boston Mathias with PSRK mixing rules and UNIQUAC activity coefficient model. Experimental results were compared to simulation using a software based on the concept of equilibrium stage. Conventional liquid-liquid extraction methods indicated that thermodynamics limits the separation performances. Therefore, an external extract reflux configuration was tested by simulation. It was shown that the limitation could be overridden and influence of design (number of stages, position of the feed) and operating conditions (reflux ratio, solvent-to-feed ratio) has been assessed.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In the framework of the development of biorefineries, downstream processing, which deals with recovery/purification of biosynthesized products, is now an important issue for the cost effective production of added-value products, biofuels, pharmaceutical molecules or chemical building blocks, as for instance carboxylic acids. Carboxylic acids can be produced from renewable raw materials by fermentation and are used in many applications at large scale. Some of them, like succinic acid, levulinic acid or 3-hydroxypropionic acid belong to the top chemical opportunities from carbohydrates as mentioned in the top 10 list of bio-based

* Corresponding author.
E-mail address: jeanstephane.condoret@ensiacet.fr (J.-S. Condoret).

https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.104680
0896-8446/© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

chemicals by the U.S. Department of Energy in 2004 [1] and in the revisited version of Bozell and Peterson in 2010 [2]. Recently, in 2017, a report from the Lignocellulosic Biorefinery Network from UK, has identified twenty bio-based chemical opportunities for the UK. Levulinc acid is still in the top ten such as 2.5-Furandicarboxylic acid (FDCA) or glucaric acid and 5-hydroxymethylfurfural has now emerged [3] compared to first reports. Acetic acid (AA) is one of the most important international commodity chemicals [4]. Total market of acetic acid (bio-based and fossil sources) represents 8,373 million USD/year in which bio-based acetic acid only represents 10 % of the total market [5]. Acetic acid from fermentation processes is mainly used for vinegar production [6]. The production cost of carboxylic acids depends on the feedstock cost and for a non-negligible part, on the cost of the downstream processing (30–40% of the production cost) [7]. Acetic acid was traditionally obtained by ethanol fermentation where acetic acid bacteria oxidize ethanol to acetate [8]. As an alternative to this fermentation path, microorganisms can also convert glucose into acetic acid *via* glycolysis, as detailed by Pal et al. [9].

Purification processes for acetic acid from dilute fermentation broths predominantly operate azeotropic distillation, because simple distillation is not practical to separate acetic acid from water, as it requires a high number of stages and a high reflux ratio [10]. Solvent extraction and extractive distillation are also proposed [11]. In the case of azeotropic distillation, azeotropic agents like esters, benzene, chlorinated hydrocarbons or acetate such as ethyl acetate are used [12]. Solvent extraction is generally chosen to separate mixtures with low concentration of solute in water (lower than 40 %w/w) but this process involves the use of an organic solvent and usually requires a distillation operation to regenerate the solvent. For instance, Dobre et al. performed acetic acid liquid-liquid extraction with back extraction for solvent recycling [13], using ethyl acetate and ethyl ether as solvents and a feed at around 4 %w/w of acetic acid. Haque et al. have studied the separation of acetic acid from aqueous solutions using various solvents such as ethyl acetate, n-butanol, iso-butanol and amyl alcohol [14]. They concluded that amyl alcohol was the most selective solvent for this separation. They defined a separation factor (which is the ratio of partition coefficient of AA to the distribution coefficient of water), which is a measure of the ability of solvents to separate acetic acid from aqueous solutions (*i.e.*, a measure of selectivity), and they found that the separation factor of the amyl alcohol was the highest. Sofiya et al. have studied solubility data for the systems water + acetic acid + different solvents (butyl butyrate, benzene, ethyl acetate *etc.*) at room temperature. According to feed concentration, the most suitable solvent can be chosen. This study can thus be used for the choice of the solvent for acetic acid manufacturing process [15].

Nowadays, other separation methods such as hybrid extraction/distillation processes are investigated, but addition of separation agents is still needed (isobutyl acetate, isopropyl acetate, *etc.*) [16]. In the present work, we have considered the use of supercritical CO_2 ($ScCO_2$) as the separation agent. Supercritical CO_2 extraction, also commonly referred to as supercritical fractionation, is in direct competition with liquid-liquid extraction, its main advantage being the well-known properties of CO_2 as a solvent on the point of view of non-toxicity and non-flammability. So, usual drawbacks of liquid organic solvents could be alleviated. Such a process is usually operated using countercurrent packed columns in a continuous mode [17]. Supercritical extraction applied to liquids has been reported for separation of aqueous solutions (dealcoholisation of beverages [18,19] and recovery of aromas from fruit juices [20]) or for essential oil deterpenation [21].

Although the use of supercritical fluids for separation of ethanol-water mixtures has been proposed since the 1990s [22,23], studies about separation of carboxylic acids-water mixtures are rather seldom in the literature. Indeed, acetic acid weakly partitions into the carbon dioxide phase [24] due to the low solubility of acetic acid in this solvent. Indeed, its partition coefficient is much smaller than 1 (around 0.05), expressed in mass % [25]. To compare, the partition coefficient for acetic acid-water-amyl alcohol system is around 2.5 [26]. Moreover, for our system the separation factor (which compares the partition coefficient of acetic acid to the one of water) is not very high (around 20), indicating a moderate selectivity of CO_2 towards AA. Dooley et al. have studied the supercritical CO_2 separation of acetic acid and others amphiphilic compounds from acid-water mixtures in batch mode. They investigated interactions between the different compounds in the aqueous phase and assessed the possibility of fractionation [27]. Garrett et al. have considered the separation of acetic acid contained in cow rumen using dense CO_2 in a semi-continuous mode [28], in the temperature range from 25 °C to 50 °C, pressure range from 10.3–17.2 MPa and 1 h–5 h extraction duration. After 5 h, at 45 °C and 14.5 MPa, using the highest flow-rate of CO_2 (0.12 kg/h), they theoretically predicted an extract containing 92.5 %w/w of AA from an initial concentration in the feed equal to 92.4 g/L (approximatively 9 %w/w of AA).

The aim of the present work is to develop a methodology to conclude upon feasibility and interest of supercritical carbon dioxide separation of aqueous carboxylic acids solutions, focusing here on the case of acetic acid, a compound with a low partition coefficient in this system. This approach is developed combining experiments and simulation. To interpret the results, thermodynamic behavior of the ternary system (CO_2-acetic acid-water) must be known and a suitable thermodynamic model allowing a good representation of the ternary fluid phase equilibrium of the system has to be chosen. This allows the simulation of the process and the comparison with experiments, performed here using a continuous countercurrent packed column. All these steps constitute pre-requisites to assess the interest of this separation process applied here to the recovery of carboxylic acids from aqueous solutions.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Carbon dioxide was supplied by Air Liquide (≥ purity 99.98 %) and acetic acid by Sigma-Aldrich (≥ purity 99.5 %). Tap water was used to prepare liquid feeds containing around 5 %w/w of acetic acid, to mimic usual fermentation broths that typically contain 90–95 % of water.

2.2. Experimental set-up

The experimental set-up (Fig. 1) was already described in our previous works [29] and comprises a 2 m high, 17 mm inner diameter column. In this study, the column was filled with Dixon packing (Fig. 1) which is composed of metallic mesh gauze empty cylinders, 3 mm length and diameter. For this packing, Croft Manufacturing claims a specific area of 2378 m^2/m^3 [30] with 0.91 void fraction [31].

Analysis of the composition of the extract (top) and raffinate (bottom) phases was performed by UV–vis spectroscopy technique (at 201 nm). External calibration with different acetic acid concentration solutions was performed. Raffinate and extract samples are diluted before analysis because concentration of samples must be less than 6 g/L for this spectroscopy technique.

At the bottom of the column, a system of two automatic valves in series, alternatively closed and opened by a timer, allows recovering the liquid aqueous raffinate in a pseudo-continuous mode. Compared to our previous work about separation of aqueous isopropanol mixtures [29], some modifications were done for the

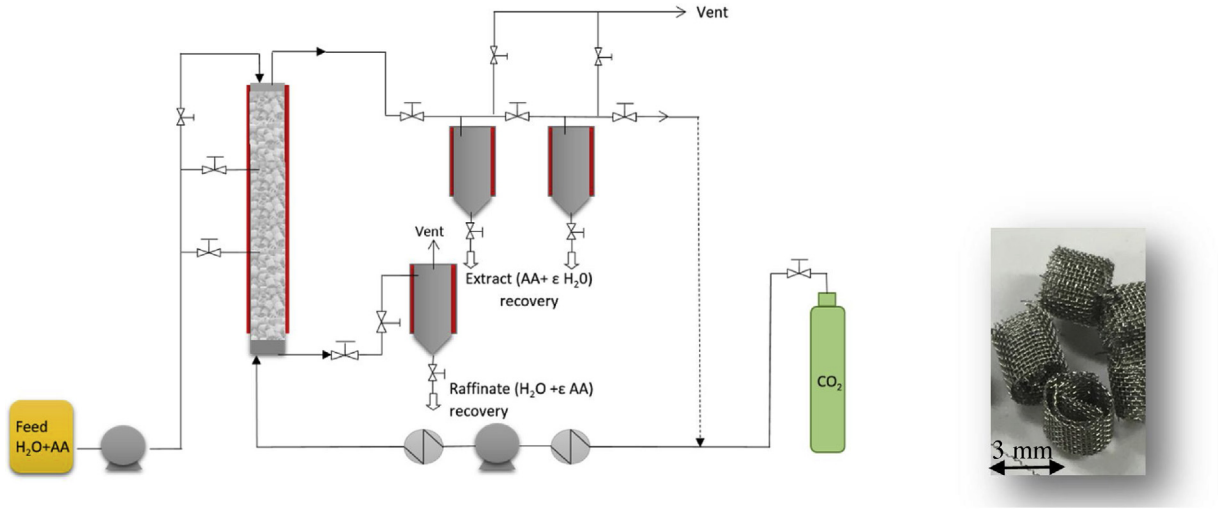


Fig. 1. Experimental set-up (left) and Dixon packing (right).

Table 1
AARE (%) for ternary system, data from [25,33,35,36].

i	j	A_{ij}	A_{ji}	AAREx_{CO2} (%)	AAREx_{H2O} (%)	AAREx_{AA} (%)	AAREy_{CO2} (%)	AAREy_{H2O} (%)	AAREy_{AA} (%)
CO_2	AA	$-50.60 - 1.33T$	$-18.40 + 2.30T$						
CO_2	H_2O	$20.10 + 5.07T$	$-137.86 + 2.68T$	7.65	1.94	2.77	1.03	14.56	39.74
AA	H_2O	$0.76 + 0.30T$	$0.74 - 0.34T$						

starting procedure : the preheated CO_2 at 45 °C is firstly fed alone at the bottom of the column during 30 min until the temperature is constant and close to the targeted value. Then the CO_2 pump is stopped and the pre-heated aqueous feed (acetic acid + water) is introduced at the top of the contactor and maintained at constant flowrate during few minutes until liquid is recovered at the bottom (residence time is around 100 s). Then the CO_2 pump is started again. In our case, such a starting procedure proved to be effective to limit liquid entrainment in the extract phase at the top of the column. All experiments were done without CO_2 recycling in order to easily perform mass balances. Indeed, as mentioned in our previous works, recovery of the extract in the separators is imperfect due to mechanical entrainment of the solute at decompression. This problem has already been described by several authors [29], [32]. Therefore, in this study, acetic acid recovery ratios in the extract and in the raffinate are deduced by mass balance using measured values of the feed flow rate and feed composition, and only measured values of the extract and the raffinate phases composition. In all experiments, liquid flowrate was 0.48 kg/h with a mass fraction of acetic acid of 5.03 %w/w ± 0.04. The first separator (Fig. 1) was operated at 20 °C, 4 MPa and the second one at atmospheric pressure and 20 °C.

Acetic acid extract and raffinate mass fraction proved to remain constant after around 40 min (Fig. 2), indicating that steady state is achieved. Consequently, all measurements were performed after 1 h of experiment. Experiments were done in triplicate and standard deviation was found to be 2.19 % for the composition in the extract and 0.21 % for the composition in the raffinate.

3. Thermodynamic modelling of the ternary mixture

Experimental data for carbon dioxide-acetic acid-water high pressure systems are available in the literature [33]. In order to perform the simulation of the process, a thermodynamic model has been chosen to represent the behavior of the ternary system. The Simulis® Thermodynamics software (from ProSim SA, France), implemented in the Excel environment (Microsoft), was used to

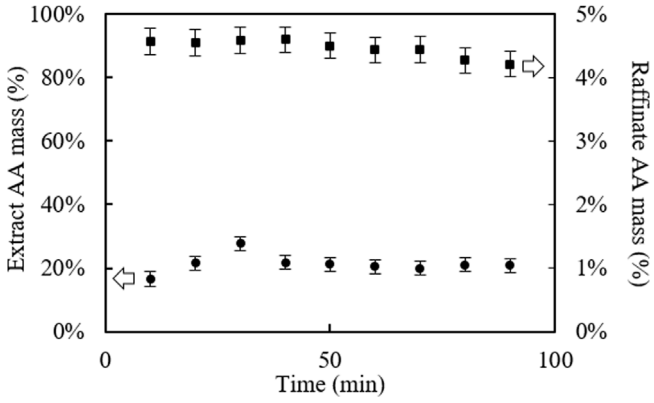


Fig. 2. Time course of experimental extract (●) and raffinate (■) compositions at 10 MPa, 45 °C, solvent-to-feed ratio = 6.3, feed at 5 % (w/w) of AA.

perform the calculations. The polar nature of carboxylic acids and water together with high pressure operation, suggest the use of a so-called φ-φ approach with a cubic of equation of state (EoS), combined with activity coefficient model (EoS/G^E) through a complex mixing rule. This mixing rule allows the incorporation of an expression for the excess Gibbs energy G^E inside the EoS. Consequently, EoS can be applied to polar components and high pressure conditions [34]. The equation of state chosen in this study was the Soave-Redlich-Kwong (SRK) equation modified by Boston-Mathias, with the PSRK mixing rule and UNIQUAC model as the excess Gibbs energy model. This model was already selected in our former study concerning the recovery of isopropanol with supercritical carbon dioxide [29]. Best results were obtained with temperature dependent binary interaction coefficients (BIC). In that case, four coefficients have to be fitted for each binary sub-system, meaning twelve coefficients for the whole ternary system. These coefficients were obtained here by fitting experimental data using the Excel software, which minimizes the objective function in Eq. (1). Fitted values of binary interaction parameters are shown in Table 1,

together with the corresponding Absolute Average Relative Error (AARE) calculated from Eq. (2).

$$Fobj = \frac{1}{N_p}\sum_{j=1}^{N_p}\left(\sum_{i=1}^{N_c}\left|\frac{y_i^{exp}-y_i^{calc}}{\left(\frac{y_i^{exp}+y_i^{calc}}{2}\right)}\right|+\sum_{i=1}^{N_c}\left|\frac{x_i^{exp}-x_i^{calc}}{\frac{x_i^{exp}+x_i^{calc}}{2}}\right|\right) \quad (1)$$

where x_i is the liquid mole fraction and y_i the vapor mole fraction of compound i. N_p is the number of data points and N_c is the number of components.

$$AARE_{zi} = \frac{100}{Np}\sum_{i=1}^{Np}\left|\frac{z_i^{exp}-z_i^{calc}}{z_i^{exp}}\right| \quad (2)$$

where z_i^{exp} is the experimental mole fraction (corresponding to x_i or y_i) and z_i^{calc} is the calculated mole fraction of compound i and N_p is the number of data points.

Absolute Average Relative Error upon mass fraction of AA in the vapor phase are relatively high (almost 40 %) because of very low values of mass fraction of AA in this phase but thermodynamic behavior remains well represented by the model (Fig. 3).

As usually encountered in liquid-liquid extraction, so-called Type I (Fig. 3a) or Type II (Fig. 3b) ternary diagrams can be obtained depending on temperature and pressure conditions. In the case of Type I behavior, the solute and the solvent are miscible in all proportions, while in the case of Type II, an immiscibility zone appears between these latter. It is the case for the carbon dioxide-acetic acid-water system at 80 °C and 15 MPa, for example. However, on Fig. 3c, it can be observed that this immiscibility zone is very narrow. These two kinds of behaviors are well accounted for by the selected thermodynamic model as it is seen on Fig. 3 for two sets of conditions described in the literature [25,33]. On the pressure and temperature range considered here, Type I and Type II are very close to each other because of the very narrow immiscibility zone between solute and solvent for Type II and the tie line directions for Type I contrarily, for example, to the CO_2-ethanol-water system described by Brunner et al. [23].

At 80 °C and 15 MPa (Fig. 3b), it can be observed that the slope of the tie-lines exhibits unfavorable configuration to perform an efficient extraction of AA with CO_2. This is mainly due to the low solubility of AA in the CO_2 phase and corresponds to the already mentioned low partition coefficients for the acid.

4. Comparison of experiments and simulation for the conventional configuration

As reported in Table 2, most experiments were conducted at 40 °C and 10 MPa by varying the solvent-to-feed ratio (S/F). A higher pressure (15 MPa) and higher temperatures (45 °C and 60 °C) were also tested. Results are displayed in terms of experimental mass fraction of acetic acid (x_{AA}) in the raffinate and in the extract, both on a CO_2-free basis, and in terms of computed experimental recovery ratio of acetic acid (τ_{AA}) in the extract and in the raffinate. Performance of the operation can also be assessed using the concept of "concentration factor" which is defined as the ratio of the *mass fraction of acetic acid in the CO_2-free extract* to the *mass fraction of acetic acid in the feed*.

Simulations of the supercritical fractionation column were performed using the ProSim Plus software (ProSim SA, France), which is a commercial tool allowing simulation of steady-state processes. Absorption module (ABSO) of ProSim Plus was used to simulate the counter-current column, described as a cascade of theoretical stages, accounting therefore only for thermodynamic equilibrium between phases and heat and mass balances at each stage (MESH equations). To operate the Prosim Plus software, it is mandatory to

Table 2
Comparison between experimental results and simulation for one theoretical stage (N = 1) on ProSim Plus software.

Run	Operating conditions			Raffinate experimental results		Extract experimental results			Raffinate simulation results (N = 1)		Extract simulation results (N = 1)		
	P (MPa)	T (°C)	S/F	x_{AA} (%w/w, CO_2-free)	τ_{AA} (%) (mass balance)	x_{AA} (%w/w, CO_2-free basis)	τ_{AA} (%) (mass balance)	Concentration factor	x_{AA} (%w/w, CO_2-free basis)	τ_{AA} (%)	x_{AA} (%w/w, CO_2-free basis)	τ_{AA} (%)	Concentration factor
1	10	40	4.2	5.00 ± 0.21	96.2	31.25 ± 2.19	4.2	6.03	4.13	81.33	54.1	18.67	10.81
2	10	40	5.8	4.61 ± 0.21	86.4	32.58 ± 2.19	13.6	6.24	3.89	76.10	52.2	23.90	10.44
3	10	40	6.6	4.54 ± 0.21	84.7	25.81 ± 2.19	15.3	4.97	3.80	74.00	51.5	26.00	10.29
4	10	40	10.1	4.27 ± 0.21	79.5	30.45 ± 2.19	20.5	5.88	3.36	64.75	48.13	35.25	9.63
5	10	40	11.6	3.96 ± 0.21	73.2	33.44 ± 2.19	26.8	6.45	3.21	61.50	46.89	38.50	9.38
6	10	45	4.2	4.70 ± 0.21	91.3	25.13 ± 2.19	8.7	4.97	4.44	87.52	45.85	12.48	9.17
7	10	45	6.3	4.41 ± 0.21	83.7	20.88 ± 2.19	16.3	4.13	4.21	82.54	44.10	17.46	8.82
8	10	45	10.1	4.36 ± 0.21	83.4	26.52 ± 2.19	16.6	5.24	3.85	74.75	41.58	25.25	8.32
9	15	40	9.3	3.67 ± 0.21	69.2	41.12 ± 2.19	30.8	8.06	2.43	46.10	52.99	53.90	10.60
10	15	45	10.1	3.52 ± 0.21	66.6	39.65 ± 2.19	33.4	7.84	2.48	46.88	49.86	53.12	9.97
11	10	60	9.7	4.80 ± 0.21	86.0	10.27 ± 2.19	14.0	1.98	4.44	86.49	25.65	13.51	5.13

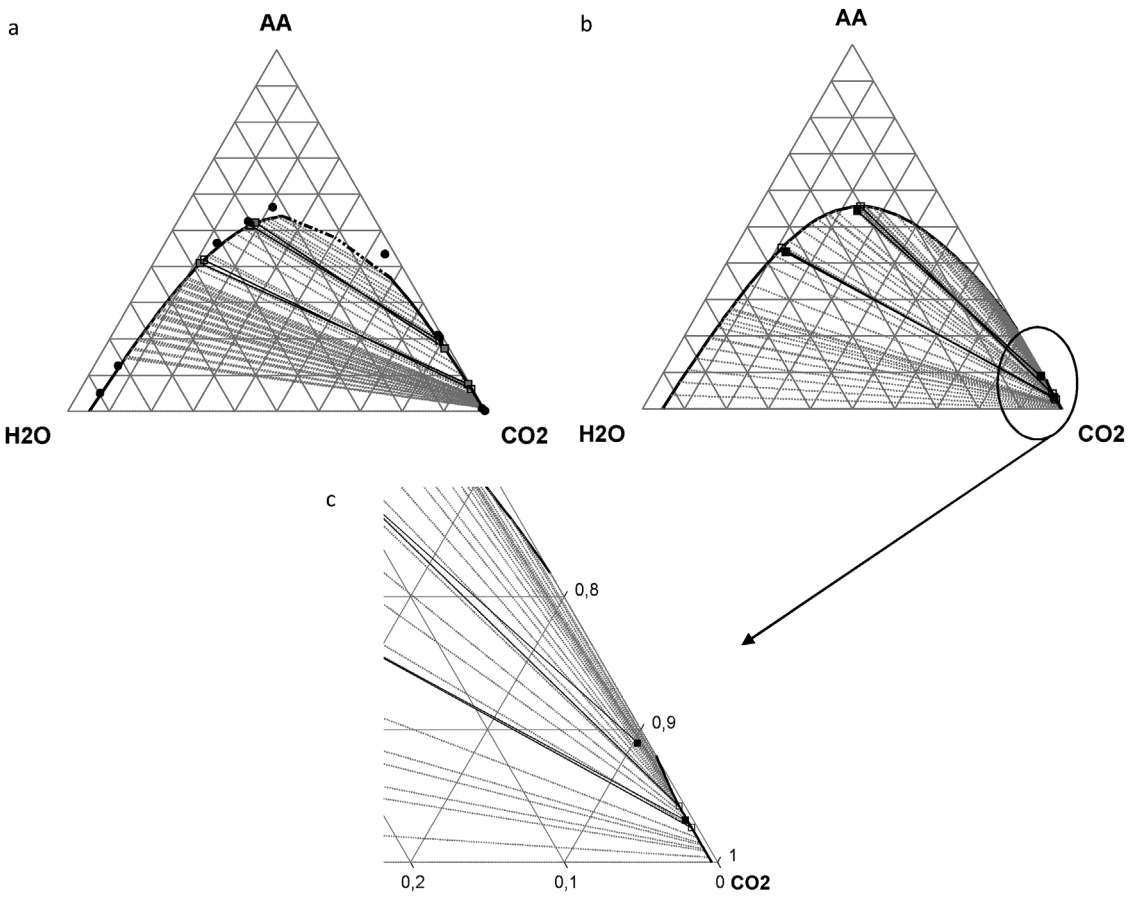


Fig. 3. **a.** Type I ternary diagram (mass fractions) for CO_2-acetic acid-water system for 40 °C and 10 MPa, **b.** Type II ternary diagram (mass fractions) for CO_2-acetic acid-water system for 80 °C and 15 MPa. and **c.** zoom in CO_2 corner in Type II diagram, 80 °C 15 MPa (–) equilibrium line calculated, □ calculated points, ● experimental data from Panagiotopoulos [25], ■ experimental data from Bamberger [33].

fix the number of stages and the location of the feed and then mass flows must be initialized before launching the computation. Thanks to an internal optimizer, the software is able to vary certain parameters to match specifications imposed by the user. This software is thus well adapted for our approach when thermodynamics are the prominent criterion. Lalam et al., in the context of isopropanol recovery using the same experimental set-up, have concluded that our column was equivalent to around one or two theoretical stages [29], depending on operating conditions. Although the theoretical stage concept is not well adapted to assess the mass transfer efficiency of a contactor (because it depends on the thermodynamics of the system of compounds), this former result nevertheless indicates that mass transfer efficiency of our experimental apparatus is rather low.

4.1. Influence of solvent-to-feed ratio (S/F)

Influence of Solvent-to-Feed (S/F) ratio can be evaluated from runs 1–5 at 40 °C/10 MPa and from runs 6–8 at 45 °C/10 MPa. A first general conclusion on experimental results is that recovery ratio of AA (τ_{AA}) is favored by high S/F, whereas concentration factor is not strongly influenced, and stays almost constant in the range of S/F considered in this work whatever the temperature. This result tends to show that recovery ratio of water in the extract increases with the same trend that AA when increasing S/F. On a general way, it can be observed that concentration factors are slightly higher at 40 °C than at 45 °C at this pressure and the maximal value is obtained for run 5, where 26.8 % of AA is recovered at the extract with a concentration factor around 6.45.

Anyway, these experimental results show that separation performances are weak in terms of purity of AA in the extract and so concentration factor, as well as recovery ratio of AA in the extract. Best results were obtained at maximum S/F and low temperature.

It can be observed on Fig. 4 and Table 2 (runs 1–5 for 40 °C experiments and runs 6–8 for 45 °C experiments) that the global experimental trend of AA recovery ratio in the extract is well described by the simulation, *i.e.*, an increase of S/F leads to a better recovery ratio of AA. However, experimental concentration factors are lower than those given by the simulation that predicts a slight decrease of concentration factor when S/F increases, while this was not observed experimentally. The obtaining of higher computed values is directly related to the fact that the theoretical stage approach cannot describe systems with less than one theoretical stage, as it is the case here. So, in the range of experimental conditions investigated here, simulation systematically overestimates the actual performance of the separation.

Fig. 5 indicates that the influence of the number of theoretical stages at 45 °C and 10 MPa is more important at high S/F ratio and also shows that the number of stages has a weak influence on the separation performances. This can be explained by thermodynamic considerations and will be further developed.

However, the fact the experimental set-up has low mass transfer and is equivalent to less than one theoretical stage could be explained considering the "liquid wetting rate of the packing", conventionally defined for gas-liquid packed columns as *volumic liquid flow rate / (specific packing area x cross section of the column)*. For our experimental system and conditions (liquid flow rate, column cross section and geometrical packing area), this gives values that

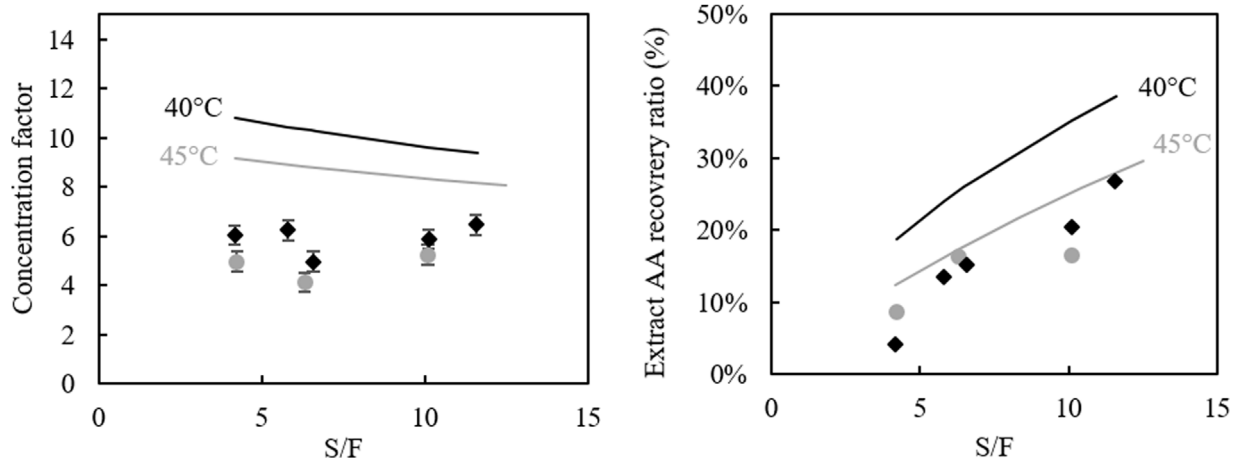


Fig. 4. Comparison between experiments (black dots: 40 °C and grey dots: 45 °C) and modelling (continuous lines) for one theoretical stage at 40 °C (black lines) and 45 °C (grey lines). Influence of S/F on the recovery ratio of AA and concentration factor (10 MPa, F = 0.48 kg/h, 5 % w/w AA).

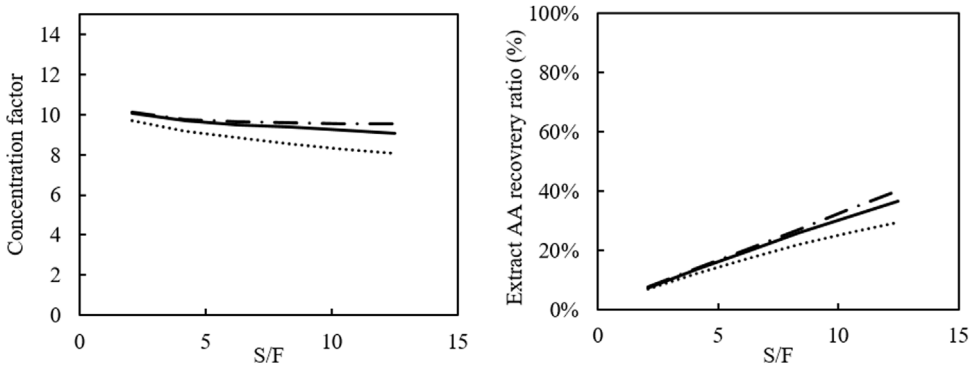


Fig. 5. Comparison between modelling of one theoretical stage (dotted lines), two theoretical stages (continuous lines) and ten theoretical stages (large and small dotted line) at 45 °C, 10 MPa, F = 0.48 kg/h, 5 % w/w AA.

are much lower than the usual minimum advised values for gas-liquid systems. Even if the liquid flow occurs here in a very different environment, because the supercritical phase is much denser than a gas, this nevertheless indicates that good liquid distribution on the packing is not favored. So the liquid-fluid exchange area is probably significantly smaller than the geometrical packing area, hence the poor mass transfer efficiency. One conclusion is that this contactor technology is not well adapted to this application because the liquid flow-rate is too low in respect to packing area. For instance, static mixers or sieve tray columns would have been a better option, as proposed by Seibert and Moosberg [37], in the context of the recovery of isopropanol with supercritical carbon dioxide, where it has been shown that a sieve tray extractor yielded the highest mass transfer efficiency.

Finally, simulation can be used to theoretically predict the best performances of separation that could be reached for this system, and what should be the number of theoretical stages necessary to reach this objective. This is illustrated on Fig. 6 which relates number of theoretical stages, S/F and concentration factors. For instance, for one theoretical stage, recovery ratio of 70 % and 90 % are obtained using S/F values around 30 and 180, respectively. When number of stages is 3, S/F value is around 10 for a recovery ratio of 70 % and around 50 for a recovery ratio of 90 %. Beyond 3, the number of stages has a weaker influence, as already shown on Fig. 5. So, it is seen that, with 3 theoretical stages, moderate values of the concentration factor, around 7, can be obtained if the imposed recovery ratio is not very high (70 %) using a realistic S/F value (around 10).

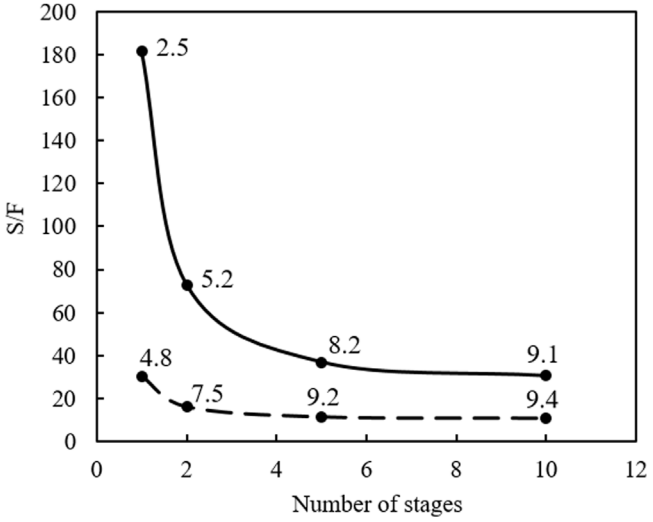


Fig. 6. Simulation results. S/F values as function of the number of stages, for different recovery ratio specifications, continuous line: recovery ratio = 90 % and dotted line: recovery ratio = 70 %. Values are computed at 45 °C and 10 MPa. Numbers reported near dots are values of the concentration factor.

At 10 MPa and 45 °C, at best, the concentration factor would be around 9 (*i.e.* around 45 % of AA in the CO_2-free extract) even with a contactor with good mass transfer performances. Although this simple configuration extraction could not be used to obtain pure AA, note that, when moderate recovery ratios are acceptable, it

could be used as a pre-concentration step, before further purification.

4.2. Influence of the pressure

Experiments were done at 45 °C and 40 °C, with a solvent-to-feed ratio equal to 10, at two different pressures, 10 and 15 MPa, (runs 4 and 9 at 40 °C and runs 8 and 10 at 45 °C in Table 2). The pressure of the process has been chosen according to experimental set-up limits and also because very high pressures cannot be envisaged in order to keep a significant density difference between the two phases to insure efficient mechanical phase separation.

Experimental results showed an improvement of the concentration factor and recovery ratio of AA when the pressure is increased for both temperatures. The best results have been obtained for run 10, *i.e.* at 15 MPa and 45 °C, for which the highest AA recovery ratio (33 %, compared to 17 % at 10 MPa) is obtained in the solvent-free extract with a concentration factor improved from around 5–8 (mass fraction of AA in the solvent-free extract is increased from 26.52 % to 39.65 %).

Here again, the computed values with one theoretical stage overestimate the experimental values but the tendency is reproduced by the simulation. At 45 °C, 10 MPa, simulation of a one-stage contactor predicts a concentration factor equal to 8.32 (41.58 % AA w/w in the extract CO_2-free) with a 25.3 % recovery ratio. When pressure is increased from 10 to 15 MPa, simulation predicts a significant increase of the recovery ratio of acetic acid in the extract CO_2-free (53.1 %) and a slight increase of acetic acid mass fraction (from 40 % to 50 %). Same conclusions can be drawn for 40 °C, 10 MPa.

Influence of higher pressures, up to 30 MPa at 45 °C, can be theoretically studied by using the ProSim Plus software. At 30 MPa, the recovery ratio of AA in the CO_2-free extract increased to 70 % and mass fraction of AA in the CO_2-free extract from 41 % at 10 MPa to around 50 %, this latter exhibiting a plateau around 15 MPa. As already mentioned, note that higher pressures are usually not considered, according to literature reviews [17,38], mostly because, in the case of aqueous systems, density difference becomes too low for easy decantation of phases. At 30 MPa, density difference is around 110 kg/m^3.

As a conclusion, remember that only the trends can be represented by the simulation in this paper. To obtain a more accurate representation of experimental fractionation, a rate-based model (non-equilibrium model) should be preferred in this case as we proposed in our previous works [39].

4.3. Influence of the temperature

It has been found experimentally at 10 MPa, that a change of temperature from 40 °C to 60 °C (Table 2, runs 4 and 11), led to a concentration factor decrease from 6 to 2. Indeed, at 60 °C, CO_2-free extract was less concentrated in acetic acid (10.3 %w/w compared to 30.5 % at 40 °C) and acetic acid recovery ratio also decreased, 14.0 % compared to 20.5 % at 40 °C, which means that, at 10 MPa, a temperature increase is not favorable for the partition coefficient of AA. Similar trend was indicated by the simulation, where the concentration factor is divided by 2 (mass fraction of AA decreases from 48 % to 26 %) when temperature is increased from 40 °C to 60 °C and recovery ratio is also divided by 2 (from 35 % to 13 %). Indeed, when temperature is increased from 40 °C to 60 °C at 10 MPa, ternary diagram configuration is changed from Type I to Type II meaning that a solubility limit of AA in scCO_2 occurs at 60 °C, whereas at 40 °C, AA and CO_2 are totally miscible.

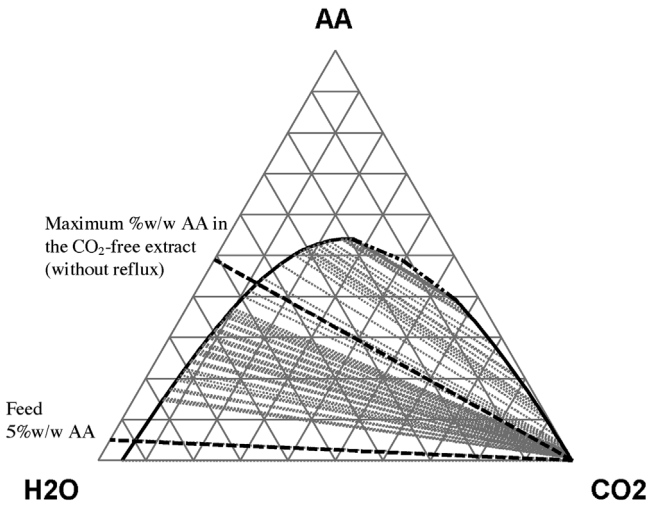


Fig. 7. Type I ternary diagram (mass fractions) for acetic acid-water-CO_2 system for 45 °C and 10 MPa. (–) Determination of maximum AA in the CO_2-free extract.

4.4. Conclusion upon the conventional column configuration

As a conclusion, the conventional configuration of counter-current column did not lead, in the case of a dilute feed, to efficient recovery of acetic acid in the extract.

Analysis of thermodynamic data will help to identify the limitations of our system. Considering the ternary diagram, it can be observed that a thermodynamic limitation of AA extraction with CO_2 is existing when a conventional column configuration is used in the case of a 5 %w/w aqueous feed. This is graphically illustrated using usual liquid-liquid extraction graphical constructions on ternary diagrams (Treybal [40]). Indeed, drawing the tie-line which passes by the point representing the 5 %w/w feed, and projecting the corresponding extract composition on the acetic acid-water side of the triangle, yields the maximum mass fraction of AA in the liquid extract obtained after removing CO_2 (CO_2-free extract). At 45 °C and 10 MPa, the maximum AA mass fraction of the CO_2-free extract is found around 50 %w/w (Fig. 7). Consequently, the concentration factor could not excess 10 in this conventional column configuration. This ascertains that higher extract purity is not achievable with this simple contactor configuration. Experimental results shown in Table 2 are in accordance with this analysis since the maximum AA mass fraction in the CO_2-free extract that was obtained at 45 °C and 10 MPa, was 26.5 % of acetic acid (run 8, S/F≈10). So, although mass transfer efficiency of our contactor is improvable, for instance by increasing the height of the column, this will not allow overpassing this theoretical maximum value of the AA concentration in the CO_2 free extract (50 %w/w).

As we mentioned above, depending on separation targets, this configuration (with a moderate concentration factor) could be useful to pre-concentrate the feed before another separation process, such as distillation for example. Nevertheless, we propose below to evaluate if the limitation cited above can be overridden if the counter-current extraction is operated with a reflux of extract. Such a configuration with reflux is also proposed in conventional liquid-liquid operation but examples are nevertheless seldom. In a first approach, we intend to assess the interest of this alternative by using simulation.

5. Assessment of the reflux configuration by simulation

5.1. Thermodynamic study

Usual liquid-liquid extraction graphical analyses, using ternary diagrams, can be implemented to assess the interest of using a

reflux and also to obtain a preliminary estimation of the operating conditions. Then, using the ProSim Plus software, a deeper study can be performed by simulating the new configuration with reflux. The same 5 % w/w dilute acetic acid feed was considered. Two sets of realistic conditions were studied, 45 °C and 10 MPa, resulting in a Type I diagram, and 80 °C and 15 MPa, corresponding to a Type II diagram.

Graphically, the theoretical maximum solute concentration that can possibly be obtained in the extract when using a reflux is deduced by drawing a line linking the pure solvent point (bottom right summit of the triangle) to the tangency point at the two-phase curve. This gives the AA richer CO_2-free extract that can be reached (intersection with the solute-diluent axis). Thus, it appears that, in the case of the Type I diagram (45 °C and 10 MPa, Fig. 8 left), a CO_2-free extract containing about 90 % w/w of acetic acid could be obtained. Note that this value is rather high for a type I system and indicates a favorable case for reflux performance. For any type II systems, this value is always 100 %w/w (pure acetic acid) (80 °C and 15 MPa, Fig. 8 right).

At 45 °C, 10 MPa (Type I diagram), for a 5 %w/w acetic acid feed, we have shown that the maximum purity extract achievable in the conventional configuration is around 50 %w/w. At 80 °C, 15 MPa (Type II diagram), this value is around 40 %w/w. So, the higher theoretically achievable values mentioned in above paragraph (90 % and 100 %, respectively), clearly demonstrates the interest of the reflux mode in the case of a dilute feed.

5.2. Selection of extract reflux mode: internal or external reflux

In liquid-liquid extraction processes, two types of reflux of extract, internal or external reflux, can be operated. Internal reflux can be generated either by changing temperature in the enriching section of the column or by adding a component playing the role of anti-solvent.

In supercritical CO_2 columns internal reflux is usually implemented by increasing temperature in the enriching section (*i.e.*, above the feed). This operating mode is the most convenient on a technical point of view, because it can be operated without use of external equipment such as valves, tanks or pumps. Indeed, when the temperature is increased, the solute is expected to be de-solubilized (because of the decrease of the CO_2 density) and generate a downward AA rich liquid phase, in order to enrich the ascending CO_2 phase. To be interesting in the context of CO_2-acetic acid-water system, a temperature range has to be found at a given pressure, in which a liquid phase would appear by changing the temperature from T1 in the stripping zone to T2 in the enriching zone. Graphically, the temperature of the enriching zone of the column should be such that the point corresponding to the extract of the stripping zone at temperature T1, falls inside the immiscibility zone at T2. A classical favorable configuration should be a change from diagram of Type 1 at T1 to Type II at T2. Surprisingly, the ternary diagrams of our system indicate that the point representing the extract in equilibrium with the feed in the Type I at T1, lies now in a monophasic zone in the Type II at T2. This means that no liquid phase would be generated when increasing the temperature. This surprising behavior is explained by the fact that increasing temperature, although it induces a decrease solubility of AA (thus a partial miscibility of AA and a shift to Type II diagram), conversely induces a significant increase of water solubility. These antagonist effects result in the above described peculiar behavior for the ternary system. All these considerations mean that use of an internal reflux of extract is not suitable for the particular case of dilute acetic acid recovery with $scCO_2$.

So, external reflux must be envisaged, requiring a depressurization step for removal of the solvent and a liquid pump to re-inject a fraction of the CO_2-free liquid extract at the top of the column. As our experimental system does not allow implementing an external reflux, the study was done thanks to simulation and the flowsheet of the complete process with external reflux is represented on Fig. 9. Reflux ratio is defined as R_0/P_E (R_0 being the liquid flowrate that is re-injected at the top of the column and P_E is the production of the process).

5.3. Simulation results for external extract reflux

As a first approach, the liquid-vapor separator at the top of the column and the separator at the bottom were described as ideal separators, allowing perfect removal of CO_2 from the extract. Consequently, in this simulation study, the value of pressure in the separators has no influence on the efficiency of acetic acid recovery at the CO_2 separation step, which would not be the case in the real process.

Note that the actual implementation of a reflux in our packed column would suffer of even more severe mass transfer limitation that in the case of the conventional configuration, due to still much lower liquid flow rate in the reflux section than in the conventional configuration.

Two distinct sets of conditions were selected in respect to thermodynamic behavior, *i.e.*, Type I diagram, at 45 °C and 10 MPa, and Type II diagram, at 80 °C and 15 MPa. Imposed specifications of AA mass fraction in the CO_2-free extract extracts were chosen very close to thermodynamic limitations (from the diagrams of Fig. 8) inducing operation at high reflux ratios. Minimum reflux ratio necessary to obtain 90 %w/w AA in the solvent-free exact was graphically evaluated using Janecke type diagrams for better accuracy (see Treybal [40]). In the range of 90 %w/w targeted values, very high minimal reflux ratios are necessary so this implies the use of high S/F values to maintain the productivity.

Position of the feed was chosen in order to define the same number of theoretical stages for both the enriching and stripping sections. Indeed, position of the feed proved to have only a slight influence on results.

Minimum reflux ratios, as well as minimum number of stages, for a targeted separation can also be obtained thanks to simulation. For a given number of stages and using the optimizer of the software, the reflux ratio and the solvent-to-feed ratio are varied to match the separation target (AA 90 %w/w in the CO_2-free extract). This is shown on Fig. 10 where minimum reflux ratio $(R_0/P_E)_{min}$ is asymptotically obtained at high values of the number of stages. Conversely, the minimum number of stages is asymptotically obtained when the reflux ratio is very high. Recovery ratio was imposed to be 90 % for all cases. For Type I conditions, 45 °C and 10 MPa (Fig. 10 left), specifications were 90 %w/w in the CO_2-free extract. Minimal reflux ratio is found to be around 11 and matches with the value graphically obtained. For Type II conditions, 80 °C and 15 MPa, minimal reflux ratio necessary to achieve the same target is higher (around 16). Minimal number of stages to reach specifications in terms of recovery ratio and mass fraction of AA in the extract were found around N = 5 for both conditions. Also, for both cases, solvent-to-feed ratios are similar and high (between 21 and 59). These values (minimum number of stages and minimum reflux ratio) can be used to propose reasonable values of design using conventional design rules. In our case, they were also used as initialization values for the software optimizer (see next paragraph 5.4).

Fig. 11 shows the behavior of the concentration factor and the recovery ratio of AA in the extract, at 10 MPa and 45 °C, as a function of the reflux ratio at fixed values of solvent-to-feed ratio. Such an analysis was already reported in literature, for example in the case of modelling the supercritical carbon dioxide separation of fish oils ethyl esters [41]. For a given S/F value, increasing reflux ratio leads to an increase of concentration factor until reaching

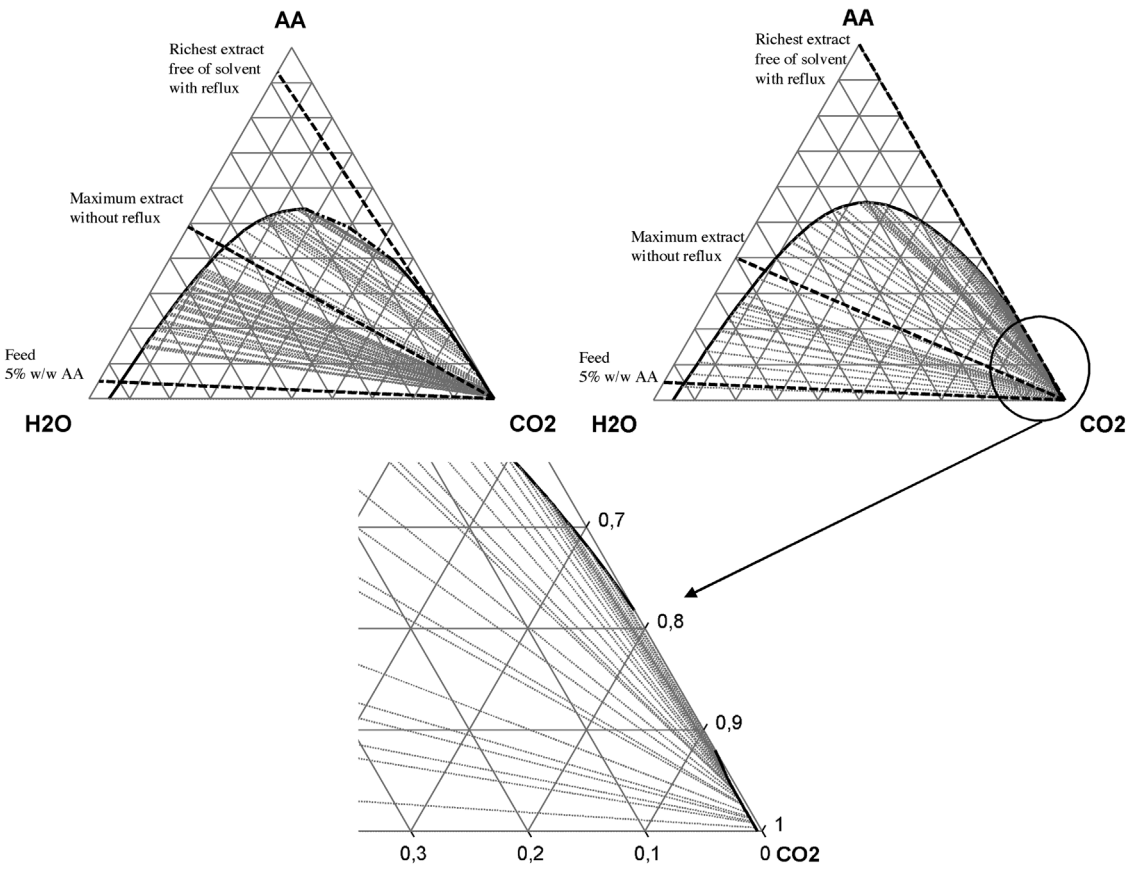


Fig. 8. Left: Type I ternary diagram (mass fractions) for CO_2-acetic acid-water system for 45 °C and 10 MPa & Right: Type II ternary diagram (mass fractions) for CO_2-acetic acid-water system for 80 °C and 15 MPa. (–) Determination of maximum extract purities according in conventional configuration and reflux configuration.

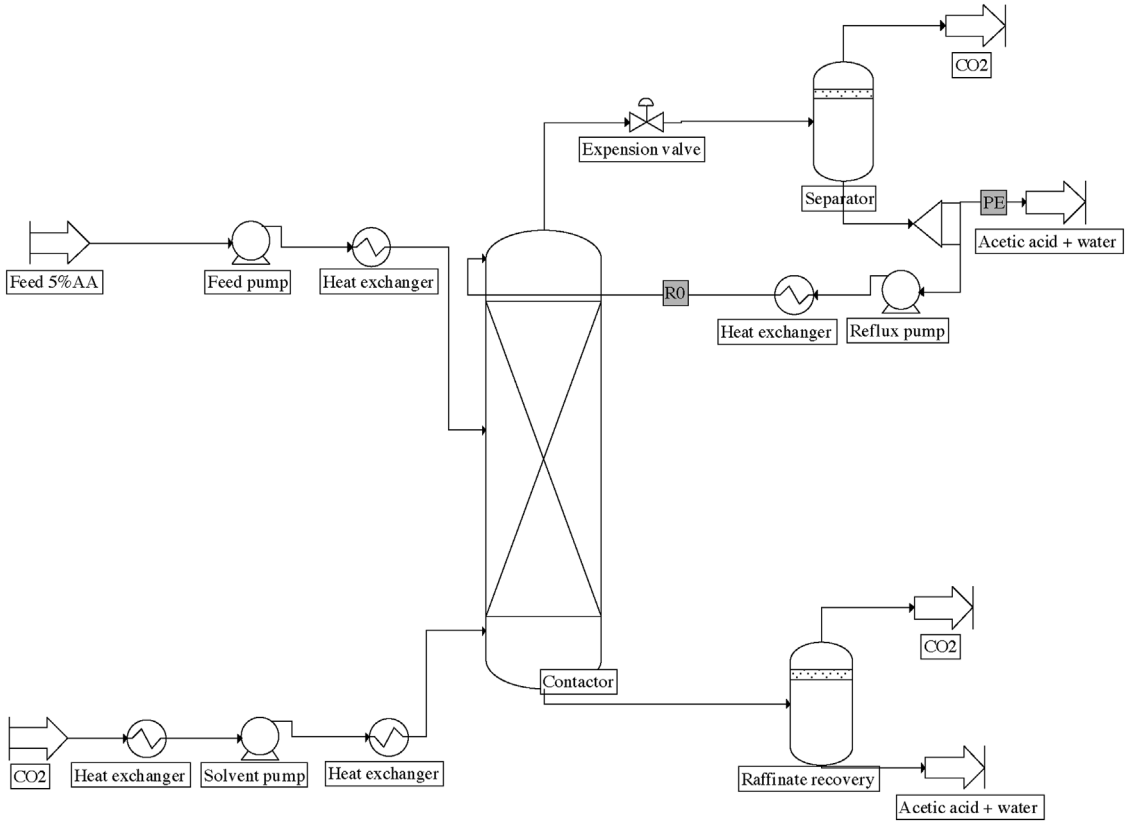


Fig. 9. Flowsheet of the simulation process of supercritical extraction with external extract reflux.

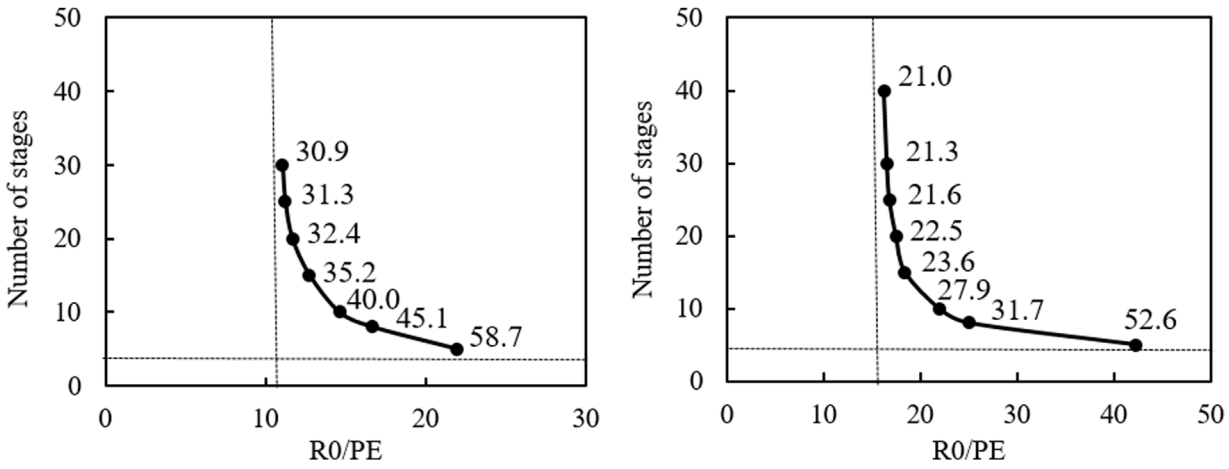


Fig. 10. Number of theoretical stages required in order to reach, in the extract, 90 % of recovery ratio for each conditions (45 °C 10 MPa on the left and 80 °C 15 MPa on the right) and mass fraction of 90 % w/w for Type I and Type II. Numbers reported near the simulated points stands for solvent-to-feed ratio.

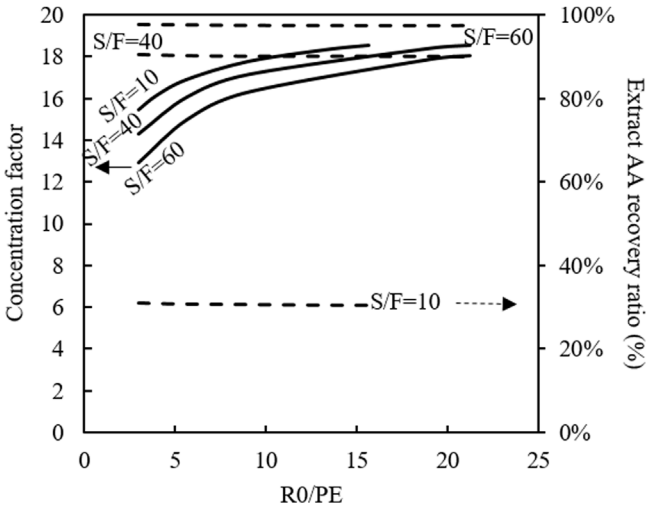


Fig. 11. Concentration factor (continuous lines) and recovery ratio (dotted lines) of acetic acid in the extract as a function of the reflux ratio for three different values of solvent-to-feed ratio. Simulations performed at 45 °C and 10 MPa for 10 theoretical stages (5 enriching stages).

the maximum achievable concentration factor about 18 (maximum achievable extract ≈ 90 %w/w at these conditions) according to thermodynamics. Also, for a given S/F value, increase of reflux ratio leads to an unexpectedly slight decrease of the AA recovery ratio in the extract. Moreover, at a given reflux ratio value, increase of S/F induces higher recovery ratio but a decrease of the concentration factor. So, in this case, this figure shows that the recovery ratio is mostly dependent upon S/F and that reflux ratio values above 12 ensure high concentration factors (around 18).

5.4. Optimization of operating conditions

The optimizer of the Prosim Plus software was used to find the conditions leading to the best results in terms of AA mass fraction (x_{AA}) and recovery ratio (τ_{AA}) in the extract for conditions of Type I (Table 3). In this approach, design parameters have to be fixed (number of stages and position of the feed), and the optimizer varies reflux ratio and solvent-to-feed ratio in order to reach imposed specifications. Optimization is run until maximum CO_2-free AA mass fraction in the extract (x_{AA}) and recovery ratio (τ_{AA}) are both maximum. Best values for both sets of conditions are indicated in Table 3.

At 45 °C and 10 MPa, Type I, using 10 theoretical stages, 5 being enriching stages, with S/F = 76.7 and a reflux ratio around 34, the mass fraction of AA in the CO_2-free extract reached 92 %w/w (corresponding to the thermodynamic limitation) and recovery ratio was 99 %. If number of stages is increased from 10 to 20 (10 being enriching stages), the same separation performances are obtained (92 %w/w and recovery ratio = 99 %) but S/F is decreased to 46.4, as well as reflux ratio from 34 to 20.

Similarly, at 80 °C and 15 MPa, Type II, a recovery ratio of 99 % is obtained with a CO_2-free mass fraction equal to 92 %w/w for similar design conditions (number of stages, feed position) but operating conditions are slightly different: solvent-to-feed ratio is decreased (for N = 10, S/F = 55.0 against 76.7 for Type I) and reflux ratio is increased (for N = 10, R_0/P_E = 49 against 34.3 for Type I). However, even theoretically possible, pure solute could not be obtained in these simulations (around 95 %w/w of AA in the extract solvent-free corresponding to a concentration factor around 19). Nevertheless, this higher purity is obtained with a lower recovery ratio, around 70 %.

Indeed, the simulated results concerning external extract reflux, for the two sets of conditions, yielded rather similar results. Type I appears to be very favorable for implementation of reflux, and a maximum 92 %w/w CO_2-free extract is obtained. Solvent-to-feed ratio (S/F) values to get 99 % recovery are not so different for both cases. So, for the system carbon dioxide-acetic acid-water, it is *a priori* difficult to privilege one set of operating conditions.

We propose here to use the criterium of exergetic efficiency, as developed by Smith et al. [42] for CO_2 pump cycles. This criterium accounts for the "quality" of energy fluxes in the process by considering their potential for mechanical work recovery. For Type I and Type II, exergy loss can be computed using the dedicated fitted equation of Smith et al. [42]. In this work, chemical exergy, kinetic and potential energies were not taken into account. The difference between exergy flow input and exergy flow output was considered as irreversibility rate or exergy loss.

For a 5 MPa pressure in the separators, a value of 19.7 kJ/kg of CO_2 and 33.4 kJ/kg of CO_2 is obtained, for Type I and Type II, respectively. Considering a 99 % AA recovery and a 92 % AA purity of the CO_2-free extract, and using the corresponding S/F values given in Table 3, this yields 3.27 10^{-5} kg of AA/kJ of exergy loss for Type I (45 °C, 10 MPa) and 2.02 10^{-5} kg of AA/kJ for Type II (80 °C, 15 MPa). These values can be compared because they correspond to similar separation objectives (recovery ratio = 99 % and AA mass fraction solvent-free = 92 %). According to this exergy study, Type I (45 °C, 10 MPa) would be preferred to Type II (80 °C, 15 MPa) because more

Table 3
Best simulation results for external extract reflux configuration (obtained with the optimizer of the Prosim Plus software). Feed 0.48 kg/h and 5 %w/w AA.

T = 45 °C P = 10 MPa TYPE I DIAGRAM							
Sim	S/F	N stages	N enriching stages	Reflux ratio	x_{AA} extract (%w/w)	τ_{AA} extract (%)	Concentration factor
1	76.7	10	5	34.3	92.0	99.0	18.4
2	46.4	20	10	20.4			
T = 80 °C P = 15 MPa TYPE II DIAGRAM							
Sim	S/F	N stages	N enriching stages	Reflux ratio	x_{AA} extract (%w/w)	τ_{AA} extract (%)	Concentration factor
3	55.0	10	5	49.0	92.0	99.0	18.4
4	16.3	20	10	24.1	95.0	70.0	19

product is obtained for the same exergy loss. Nevertheless, note that other criteria could have been envisaged, such as investments costs (CAPEX) or purely based on energy consumption of the whole processes.

So, we also propose here simplified energetic calculations, performed using the ProSim plus software, to estimate the energy consumption of the process. We have considered that 75 % of the energy required by the fractionation process is constituted by the compression of carbon dioxide [43,44]. As in Smith et al. [42], the compressor was considered as a single-stage compressor with no intercoolers (in our case isentropic efficiency was at 65 %). The same separation objectives were chosen (recovery ratio = 99 % and AA mass fraction solvent-free = 92 %). In the two configurations, after the separator, carbon dioxide is at 10 °C, 5 MPa, before entering the compressor. For Type I conditions, the computed energy consumption is 12.66 kW h/kg of 92 %w/w acetic acid. For Type II conditions, the energy consumption is 15.57 kW h/kg of 92 %w/w acetic acid. So, with the criterion of energetic cost, Type I will be preferred, as was also the case for the exergy loss criterion.

6. Conclusion

This work has proposed the use of supercritical CO_2 extraction to recover acetic acid from dilute aqueous solutions. This case is not favorable because partition coefficients are low but this unfavorable case enabled us to develop a complete methodology that can be adapted to the targeted separation specifications: preconcentration, obtaining of a very pure extract, energetic priority... This pre-strategy has been developed here on a simplified mixture composed of only three compounds but it is very likely that the presence of other compounds (present in a fermentation broth for example) would not invalidate the strategic choices that have been made with this simplified mixture. Experiments were performed and evidenced the expected low separation performance in a configuration without reflux and were mainly caused by a thermodynamic limitation, not by the low mass transfer efficiency of our contactor. To overcome this thermodynamic limitation and to obtain a better separation, it was proposed to implement an external extract reflux because internal reflux was shown to be not suitable in the particular case of water-acetic acid mixture. Conventional graphical methods using ternary diagrams allowed evaluating design and operating parameters for this configuration (reflux ratio, number of stages...) and simulation using the Prosim Plus software (based on the concept of theoretical stages) confirmed that separation could be indeed improved.

Therefore, the less conventional reflux configuration proved to be effective on the point of view of purity of the extract but the required high solvent-to-feed ratio questions its relevance in this particular case. A deeper energetic study upon the regeneration of CO_2 has to be done to give a complete assessment.

Provided thermodynamic data are available, the same methodology can be applied to other carboxylic acids or even to other organic solutes. Depending on the targeted separation, this will allow predicting performances and deciding for the interest of this technology, with or without the use of an extract reflux. Finally, the economic study, where the commercial value of the extracted product is taken into account, will provide the needed data to compare with other separation technologies.

Declaration of Competing Interest

None.

Acknowledgement

The authors thank French Ministry of Higher Education, Research and Innovation for funding of Astrid Novella PhD. The authors are grateful to Pr. Nadine Le Bolay for helping in using conventional liquid-liquid extraction design methods.

References

[1] T. Werpy, G. Petersen, A. Aden, J. Bozell, J. Holladay, J. White, A. Manheim, D. Eliot, L. Lasure, S. Jones, Top Value Added Chemicals from Biomass. Volume 1-Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas, DTIC Document, 2004 http://oai.dtic.mil/oai/oai?verb=getRecord&metadataPrefix=html&identifier=ADA436528.
[2] J.J. Bozell, G.R. Petersen, Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy's "Top 10" revisited, Green Chem. 12 (2010) 539, http://dx.doi.org/10.1039/b922014c.
[3] E4tech, UK Top Bio-based Chemicals Opportunities, Lignocellulosic Biorefinery Network, United Kingdom, 2017 https://lb-net.net/wp-content/uploads/2018/02/LBNet-UK-Top-Bio-based-Chemicals-Opportunities_Final_Dec2017.pdf.
[4] L.A. Román-Ramírez, Vapour-Liquid Equilibria of Acetic Acid + Water and Propanoic Acid + Water: Experimental Measurement and Thermodynamic Modelling, The University of Bimingham, 2015.
[5] R. Taylor, L. Nattrass, G. Alberts, P. Robson, C. Chudziak, A. Bauen, I.M. Libelli, G. Lotti, M. Prussi, R. Nistri, et al., From the Sugar Platform to Biofuels and Biochemicals: Final Report for the European Commission Directorate-General Energy, E4tech/Re-CORD/Wageningen UR, 2015 http://library.wur.nl/WebQuery/wurpubs/492297.
[6] C.S. López-Garzón, A.J.J. Straathof, Recovery of carboxylic acids produced by fermentation, Biotechnol. Adv. 32 (2014) 873–904, http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2014.04.002.
[7] A.J.J. Straathof, The proportion of downstream costs in fermentative production processes, in: Compr. Biotechnol., 2nd ed., Elsevier, 2011, pp. 811–814.
[8] A.J.J. Straathof, Transformation of biomass into commodity chemicals using enzymes or cells, Chem. Rev. 114 (2014) 1871–1908, http://dx.doi.org/10.1021/cr400309c.
[9] P. Pal, J. Nayak, Acetic acid production and purification: critical review towards process intensification, Sep. Purif. Rev. 46 (2017) 44–61, http://dx.doi.org/10.1080/15422119.2016.1185017.
[10] S. Widagdo, W.D. Seider, Journal review - azeotropic distillation, AIChE J. 42 (1996) 96–130, http://dx.doi.org/10.1002/aic.690420110.
[11] H. Cheung, R.S. Tanke, G.P. Torrence, Acetic acid, in: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (Ed.), Ullmanns Encycl. Ind. Chem., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2011, http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a01_045.pub2.
[12] I.L. Chien, K.-L. Zeng, H.-Y. Chao, J. Hong Liu, Design and control of acetic acid dehydration system via heterogeneous azeotropic distillation, Chem. Eng. Sci. 59 (2004) 4547–4567, http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2004.06.041.

[13] T. Dobre, T. Ofiteru, A. Sturzoiu, Liquid-liquid extraction by continuous solvent recycling for acetic acid separation, UPB Sci, Bull. Ser. B Chem. Mater. Sci. 68 (2006).
[14] S. Haque, M.Z.H. Khan, Bhupesh C. Roy, M. Helal Uddin, Separation of acetic acid from aqueous solution using various organic solvents, J. Sci. Technol. 5 (2013).
[15] K. Sofiya, B. Karunanithi, R. Thilakavathi, Solubility data of several solvents in acetic acid separation process, Int. J. Latest Trends Eng. Technol. 8 (2017) 168–171, http://dx.doi.org/10.21172/1.83.023.
[16] C. Chilev, F.D. Lamari, M. Dicko, E. Simeonov, Investigation of acetic acid dehydration by various methods, J. Chem. Technol. Metall. 51 (2016) 73–84.
[17] A. Bejarano, P.C. Simões, J.M. del Valle, Fractionation technologies for liquid mixtures using dense carbon dioxide, J. Supercrit. Fluids 107 (2016) 321–348, http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2015.09.021.
[18] I. Medina, J.L. Martínez, Dealcoholisation of cider by supercritical extraction with carbon dioxide, J. Chem. Technol. Biotechnol. 68 (1997) 14–18, http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199701)68:1<14::AID-JCTB589>3.0.CO;2-E.
[19] F.J. Señoráns, A. Ruiz-Rodríguez, E. Ibañez, J. Tabera, G. Reglero, Countercurrent supercritical fluid extraction and fractionation of alcoholic beverages, J. Agric. Food Chem. 49 (2001) 1895–1899, http://dx.doi.org/10.1021/jf001261v.
[20] F.J. Señoráns, A. Ruiz-Rodriguez, S. Cavero, A. Cifuentes, E. Ibañez, G. Reglero, Isolation of antioxidant compounds from orange Juice by using countercurrent supercritical fluid extraction (CC−SFE), J. Agric. Food Chem. 49 (2001) 6039–6044, http://dx.doi.org/10.1021/jf010762t.
[21] K. Gast, M. Jungfer, C. Saure, G. Brunner, Purification of tocochromanols from edible oil, J. Supercrit. Fluids 34 (2005) 17–25, http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2004.09.003.
[22] M. Carles, J. Fra, C. Perre, G. Delestre, Extraction par CO2 supercritique en continu sur colonne équipée d'un reflux - Application à la séparation eau/alcools en taille semi-industrielle, Paris, 1991.
[23] M. Budich, G. Brunner, Supercritical fluid extraction of ethanol from aqueous solutions, J. Supercrit. Fluids 25 (2003) 45–55.
[24] S.M. Payne, F.M. Kerton, Solubility of bio-sourced feedstocks in 'green' solvents, Green Chem. 12 (2010) 1648, http://dx.doi.org/10.1039/c0gc00205d.
[25] A.Z. Panagiotopoulos, R.C. Willson, R.C. Reid, Phase equilibria in ternary systems with carbon dioxide, water and carboxylic acids at elevated pressures, J. Chem. Eng. Data 33 (1988) 321–327.
[26] C.R. Bhupesh, M.J. Kabir, M.S. Rahman, Ternary phase equilibrium data for acetic acid-water-solvent systems and separation of acetic acid from aqueous solution, J. Appl. Sci. 5 (2005) 720–723.
[27] K.M. Dooley, A.W. Cain, F. Carl Knopf, Supercritical fluid extraction of acetic acid, alcohols and other amphiphiles from acid-water mixtures, J. Supercrit. Fluids 11 (1997) 81–89, http://dx.doi.org/10.1016/S0896-8446(97)00026-0.
[28] B.G. Garrett, K. Srinivas, B.K. Ahring, Design and optimization of a semi-continuous high pressure carbon dioxide extraction system for acetic acid, J. Supercrit. Fluids 95 (2014) 243–251, http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2014.08.029.
[29] R. Lalam, S. Chamali, S. Camy, D. Rouzineau, R. Kessas, J.-S. Condoret, Fractionation of aqueous isopropanol mixtures in a countercurrent packed column using supercritical CO2, J. Supercrit. Fluids 101 (2015) 24–35, http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2015.02.032.
[30] R. Alford, M. Burns, N. Burns, Dixon Rings - A revolutionary random column packing, Filtration 11 (2011) 218–223.
[31] Dixon rings, CROFT Filters. (n.d.). https://www.filters.co.uk/filters/dixon-rings.php.
[32] S.M. Pourmortazavi, S.S. Hajimirsadeghi, Supercritical fluid extraction in plant essential and volatile oil analysis, J. Chromatogr. A 1163 (2007) 2–24, http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2007.06.021.
[33] A. Bamberger, G. Sieder, G. Maurer, High-pressure phase equilibrium of the ternary system carbon dioxide + water + acetic acid at temperatures from 313 to 353 K, J. Supercrit. Fluids 32 (2004) 15–25, http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2003.12.014.
[34] G.M. Kontogeorgis, G.K. Folas, Thermodynamic Models for Industrial Applications, John Wiley & Sons Ltd, United Kingdom, 2010.
[35] J. Briones, J. Mullins, M. Thies, B.-U. Kim, Ternary phase equilibria for acetic acid-water mixtures with supercritical carbon dioxide, Fluid Phase Equilib. 36 (1987) 235–246.
[36] S. Laugier, D. Richon, H. Renon, Simultaneous determination of vapor-liquid equilibria and volumetric properties of ternary systems with a new experimental apparatus, Fluid Phase Equilib. (1990) 19–34.
[37] A.F. Seibert, D.G. Moosberg, Performance of spray, Sieve Tray, and packed contactors for high pressure extraction, Sep. Sci. Technol. 23 (1988) 2049–2063, http://dx.doi.org/10.1080/01496398808075682.
[38] C.A. Pieck, Development of Tools for the Implementation of an Industrial-scale Supercritical Fractionation Process, Université Aix-Marseille, 2015.
[39] N. Gañán, J. Morchain, S. Camy, J.-S. Condoret, Rate-based simulation of a high pressure counter-current packed column for supercritical CO2 extraction of alcohol from dilute aqueous mixtures, J. Supercrit. Fluids 135 (2018) 168–179, http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2018.01.020.
[40] R.E. Treybal, Liquid Extraction, 2nd edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1963.
[41] F. Gironi, M. Maschietti, Separation of fish oils ethyl esters by means of supercritical carbon dioxide: thermodynamic analysis and process modelling, Chem. Eng. Sci. 61 (2006) 5114–5126, http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2006.03.041.
[42] R.L. Smith, H. Inomata, M. Kanno, K. Arai, Energy analysis of supercritical carbon dioxide extraction processes, J. Supercrit. Fluids 15 (1999) 145–156.
[43] A.J. Allen, S.K. Muse, Energy Analysis of Butanol Extraction Using Supercritical Carbon, Worcester Polytechnic Institute, 2017.
[44] G.A. Tompsett, J.T. Boock, C. DiSpirito, E. Stolz, D.R. Knutson, A.G. Rivard, M.R. Overdevest, C.N. Conlon, K.L.J. Prather, J.R. Thompson, M.T. Timko, Extraction rate and energy efficiency of supercritical carbon dioxide recovery of higher alcohols from dilute aqueous solution, Energy Technol. 6 (2018) 683–693, http://dx.doi.org/10.1002/ente.201700626.

Fractionnement au CO_2 supercritique en colonne à garnissage : application à l'extraction d'acide acétique en solution aqueuse diluée

L'émergence des bioraffineries dans le paysage industriel français a mis en évidence l'enjeu majeur que constitue la récupération de produits d'intérêt dans les moûts fermentaires, produits tels que, par exemple, les acides carboxyliques. Les procédés de purification classiques telle que la distillation ou l'extraction par solvant présentent des inconvénients qui pourraient être évités par l'utilisation de procédés alternatifs tels que le fractionnement au dioxyde de carbone supercritique ($scCO_2$). Le $ScCO_2$ a déjà été proposé pour la purification de mélanges eau/alcool mais rarement pour celle d'acides organiques. La récupération d'acide acétique (AA) à partir de solutions aqueuses diluées à l'aide d'une colonne en continu à contre-courant avec du $scCO_2$ a été étudiée expérimentalement à l'échelle laboratoire et comparée à une simulation basée sur un modèle d'équilibre et à une simulation utilisant un modèle de non-équilibre. Expérimentalement, les performances se sont avérées faibles par rapport à celles des procédés conventionnels. Cela est principalement lié à la faible valeur du coefficient de partage de l'AA entre le CO_2 et l'eau. Le comportement thermodynamique du système AA-CO_2-H_2O a été étudié avec deux modèles thermodynamiques différents et l'étude a révélé une limitation thermodynamique de la séparation et que seul l'utilisation d'un reflux d'extrait pouvait permettre une augmentation significative des performances de séparation. Les performances de cette configuration avec reflux ont été évaluées par simulation en utilisant le logiciel commercial *Prosim Plus*, où la colonne est décrite comme un ensemble d'étages théoriques. Enfin, le coût énergétique du procédé de fractionnement avec reflux a été étudié et comparé à celui de la distillation et les deux procédés sont très comparables d'un point de vue énergétique. Cette étude de la récupération de l'acide acétique, un composé modèle dans notre cas, a permis d'évaluer l'intérêt de ce procédé alternatif, le fractionnement supercritique en continu, pour la récupération de composés peu solubles dans le CO_2 et très dilués dans l'eau, représentatifs des molécules obtenues par fermentation.

Mots-clés : CO_2 supercritique, fractionnement, acide acétique, colonne à contre-courant en continu, simulation, reflux d'extrait

---

Supercritical CO_2 fractionation in a packed column: application to extraction of acetic acid from dilute aqueous solution

The emergence of biorefineries in the French industrial map has highlighted the major challenge of the recovery of products of interest from fermentation broth, products such as, for example, carboxylic acids. Conventional purification processes like distillation or solvent extraction present drawbacks that could be alleviated by using alternative processes such as supercritical carbon dioxide ($scCO_2$) fractionation. $ScCO_2$ fractionation was already proposed for purification of aqueous alcohol mixtures, but rarely for recovery of organic acids. Recovery of acetic acid (AA), here chosen as a model compound, from dilute aqueous solutions using a $scCO_2$ continuous countercurrent packed column was experimentally studied at laboratory scale. Results were compared with modelling based on theoretical stage concept and modelling using a so-called rate-based model. Experimentally, separation performance proved to be low, compared to those of conventional processes and this is mainly due to the low value of the partition coefficient of AA between CO_2 and water. Thermodynamic behavior of the system was studied using two different thermodynamic models and for such systems, a thermodynamic limitation was revealed, and in this case, use of reflux of extract would allow a significant increase of the extract composition. Performance of this configuration with reflux was assessed by using the commercial software *Prosim Plus*, where the column is described as a set of theoretical stages. Moreover, the energy cost of the fractionation process with extract reflux was evaluated and compared to the distillation one. The two processes proved to be very comparable from an energy point of view. From the analysis of the recovery of this model constituent, the interest of this continuous fractionation process for the recovery of poorly CO_2 soluble compounds, from dilute aqueous solutions, a configuration representative of fermentation mixtures, has been evaluated.

Key words: supercritical CO_2, fractionation, acetic acid, continuous countercurrent column, process simulation, extract reflux