



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf

Faculté de Chimie

Département de Génie chimique

THÈSE

En vue de l'obtention du

Diplôme de Doctorat en Sciences

Présentée et Soutenue par :

Mahida Badra

Intitulé

Récupération des acides carboxyliques à partir des solutions aqueuses par le procédé de distillation par balancement de pression

Spécialité

: Chimie

Option

: Génie de procédés

Le jury est composé de :

Grade, Nom & Prénom

Statut

Domiciliation

Pr. Benyounes Hassiba

Rapporteur

USTO-MB

Pr. Khenifi Aicha

Présidente

USTO-MB

Pr. Benkouider Ali Mustapha

Examineur

Université de Mascara

Dr. Guella Soufiane

Examineur

Université de Sidi-Bel-Abbès

Année Universitaire 2020 / 2021

Dédicaces

A la mémoire de mon défunt père;

A ma mère;

*A mon mari, mes frères, mes sœurs et mes
enfants;*

A toute ma famille.

Remerciements

Le travail de thèse a été effectué au laboratoire de physique, chimie, matériaux, catalyse et environnement à l'université des sciences et de la technologie d'ORAN.

Je tiens à témoigner ma profonde reconnaissance à ma directrice de thèse et amie Docteur Benyounes Hassiba, professeur à l'USTO, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe, je lui adresse mes sincères remerciements pour ces encouragements constants, pour son encadrement, pour ses qualités humaines et scientifiques qu'elle partage généreusement et pour l'aide considérable qu'elle m'a apportée. Encore MERCI.

Je tiens à remercier Docteur Khennifi Aicha, Professeur à l'université des sciences et de la technologie d'ORAN d'avoir accepté d'examiner ce mémoire et de me faire l'honneur de présider les jury. Mes vifs remerciements et mes sincères respects s'adressent au Docteur Guella Sofiane Maître de conférence à l'université de Sidi Bel Abbès et Docteur Benkouider Ali Mustapha Professeur à l'université de Mascara, d'avoir accepté d'examiner ce mémoire et de me faire l'honneur de siéger au jury.

Je tiens également à remercier tous les permanents et doctorants du laboratoire LPCMCE USTO pour leur sympathie et pour les moments qu'on a partagé ensemble Houaria, Mokhtaria, Nesrine, Hamida, etc.



Résumé

Les acides carboxyliques légers sont des molécules à haute valeur ajoutée, dont les applications concernent l'industrie chimique, alimentaire, pharmaceutique et la solvatisation. Aussi, les effluents aqueux industriels des industries agro-alimentaire et papetière contiennent une quantité importante d'acides carboxyliques et leur présence dans les rejets aqueux engendre une pollution conséquente qui affectent le fonctionnement du traitement biologique des rejets souvent utilisé dans ces industries.

De ce fait, la récupération des acides carboxyliques à partir des solutions aqueuses devient primordiale pour un gain économique et une préservation environnementale. La distillation est le procédé industrielle le plus utilisé pour la séparation des mélanges liquides miscibles en produits purs, toutefois les acides légers en présence de l'eau forme des mélanges azéotropiques homogènes ce qui rend la séparation par distillation conventionnelle impossible. Des études antérieurs ont montrés que ces azéotropes formés sont sensibles à la pression ce qui rend l'application de la distillation par balancement de pression faisable.

Dans ce travail de thèse le procédé de distillation par balancement de pression (PSD- Pressure Swing Distillation) a été utilisé pour la récupération des acides carboxyliques légers et la purification de l'eau à partir des solutions aqueuses. Différents schémas de procédé ont été proposés pour différents cas de composition du mélange à séparer. Deux mélanges ternaires azéotropiques ont été choisis comme systèmes modèles dans cette étude : acide formique – acide acétique – eau et acide formique – acide propionique – eau. Les acides cités sont largement utilisés comme solvants et la récupération de ces composants est nécessaire pour un gain économique et pour une préservation environnementale. L'étude thermodynamique des équilibres liquide-vapeur à des différentes pressions a été faite pour déterminer la pression de séparation et les paramètres optimaux du procédé PSD sont déterminés par analyse de sensibilité pour différentes compositions des mélanges en utilisant les outils de simulation Prosim Plus, Simulis Thermodynamic et Aspen Plus. La simulation des procédés proposés a été effectuée en utilisant les modèles thermodynamiques de coefficient d'activité NRTL et UNIQUAC avec les paramètres ajustés à partir des données expérimentales. Les résultats ont montré que le procédé PSD est plus efficace énergétiquement et permet d'obtenir les produits avec une pureté élevée de 99,9% et un rendement maximal que le procédé de distillation extractive.

Mots clés : Acide carboxylique, modèle thermodynamique, équilibre liquide - vapeur, azéotrope, distillation par balancement de pression, distillation extractive, énergie consommée.

Abstract

Light carboxylic acids are molecules with high importance, whose applications concern the chemical, food and pharmaceutical industries and solvation. Also, the aqueous industrial effluents of the food and paper industries contain an important amounts of carboxylic acids and their presence in the aqueous discharges generates a consequent pollution which affects the operation of the biological treatment of the discharges often used in these industries.

Therefore, the recovery of carboxylic acids from aqueous solutions becomes essential for economic gain and environmental preservation. Distillation is the most widely used industrial process for the separation of miscible liquid mixtures into pure products, however the liquid-vapor equilibrium of light acids in the presence of water forms homogeneous azeotropic mixtures which makes separation by conventional distillation impossible. Previous studies have shown that these azeotropes are pressure sensitive which makes the pressure swing distillation process feasible.

In this work the Pressure Swing Distillation (PSD) process was used for the recovery of light carboxylic acids and purification of water from aqueous solutions. Different configurations of PSD process have been proposed for different cases of composition of the feed mixture. Two ternary azeotropic mixtures were chosen as model systems in this study: formic acid - acetic acid - water and formic acid - propionic acid - water. The mentioned acids are widely used as solvents and the recovery of these components is necessary for economic gain and environmental preservation. The thermodynamic study of vapor-liquid equilibria at different pressures has been done to determine the separation pressure and the optimal PSD process parameters were determined by sensitivity analysis for different mixture compositions using Prosim Plus, Simulis Thermodynamic and Aspen Plus simulation tools. Simulation of the proposed processes was carried out using NRTL and UNIQUAC activity coefficient thermodynamic models with the fitted binary interaction parameters from the experimental data. The results showed that the PSD process is more energy efficient and allows to get the products with high purity of 99.9% and maximum yield than the extractive distillation process.

Keywords: Carboxylic acid, thermodynamic model, liquid-vapor equilibrium, azeotrope, pressure swing distillation, extractive distillation, energy consumption

Listes des figures

Figure I.1: Utilisations mondiales de l'acide acétique.....	9
Figure I.2: Diagramme d'équilibre liquide-vapeur expérimental à 1 atm du système acide formique - eau: (a) $y=f(x)$ et (b) $T=f(x,y)$	11
Figure I.3: Diagramme d'équilibre liquide-vapeur expérimental à 1 atm du système acide acétique – eau : (a) $y=f(x)$ et (b) $T=f(x,y)$	12
Figure I.4: Diagramme d'équilibre liquide-vapeur expérimental à 1 atm du système acide formique – acide acétique : (a) $y=f(x)$ et (b) $T=f(x,y)$	13
Figure I.5: Diagramme d'équilibre liquide-vapeur expérimental à 1 atm du système acide propanoïque - eau : (a) $y=f(x)$ et (b) $T=f(x,y)$	14
Figure I.6: Diagramme d'équilibre liquide-vapeur expérimental à 1 atm du système acide formique - acide propionique: (a) $y=f(x)$ et (b) $T=f(x,y)$	14
Figure I.7: Système d'extraction par solvant à base de membrane pour la séparation des acides carboxyliques.....	16
Figure II.1: Équilibres liquide-vapeur homogènes de mélanges binaires A-B zéotropiques difficiles à séparer.....	24
Figure II.2: Représentation des équilibres liquide-vapeur des mélanges binaires azéotropiques à température d'ébullition minimale (a) et à température d'ébullition maximale (b).....	25
Figure II.3: (a) Diagramme température-composition $T=f(x,y)$ et (b) vecteurs d'équilibre dans le plan des compositions pour un mélange ternaire zéotropique.....	29
Figure II.4: Représentation topologique de (a) nœud stable (N^+), (b) nœud instable (N^-) et (c) point de selle (S).....	30
Figure II.5: Réseau de courbes de résidu d'un diagramme de classe 1.0-1b correspondant à un azéotrope à température de bulle maximale.....	31
Figure II.6: Classification de Serafimov des réseaux de courbes de résidu.....	32
Figure II.7: Procédés de distillation pour la séparation des mélanges binaires.....	33
Figure II.8: Schéma du procédé de distillation extractive conventionnel.....	34
Figure II.9: Modification de la volatilité relative pour différents ajouts d'entraîneur.....	35
Figure II.10: Effet de la pression sur la composition azéotropique et les procédés associés: (a) Balancement de pression,(b) Disparition de l'azéotrope avec	

la pression.....	36
Figure II.11: Modèle de l'étage équilibré de colonne de distillation.....	39
Figure II.12: Algorithme de résolution de modèle de la colonne de distillation....	42
Figure III.1: Données expérimentales de l'équilibre vapeur-liquide du mélange acide formique-eau à différentes pressions.....	46
Figure III.2: Variation de la composition de l'azéotrope acide formique-eau en fonction de la pression.....	47
Figure III.3: Diagrammes de phase d'équilibre liquide-vapeur expérimentaux et calculés du mélange acide formique-eau à la pression de 0,267 bar (a) et 1,961 bar (b).....	48
Figure III.4: Schéma du procédé de distillation à balancement de pression pour la séparation du mélange azéotropique acide formique-eau à point d'ébullition maximal.....	49
Figure III.5: Effet de la pression sur l'azéotrope acide formique-eau à température de bulle maximale.....	50
Figure III.6: Effet du nombre d'étages total sur la fraction molaire de l'eau dans le distillat récupéré dans la colonne de distillation HPC pour une alimentation en acide formique-eau contenant : (a) 80 % mol., (b) 70 % mol., (c) 60 % mol. et (d) 50 % mol. en eau.....	52
Figure III.7: Effet du nombre d'étages total sur le taux de reflux (a) et l'énergie fournie au rebouilleur de la première colonne de distillation (b) pour différentes compositions d'eau dans le mélange d'alimentation.....	53
Figure III.8: Effet de la fraction molaire de l'eau dans l'alimentation sur le taux de récupération de l'eau dans le distillat de la première colonne (HPC).....	54
Figure III. 9: Effet de la pression de fonctionnement sur l'énergie fournie au rebouilleur de la deuxième colonne (LPC) en fonction du débit du distillat de l'acide formique récupéré.....	55
Figure III.10: Évolution du taux de récupération de l'acide formique dans le distillat (a) et du taux de reflux (b) avec la pression de fonctionnement de la deuxième colonne.....	56
Figure III.11: Effet du nombre d'étages total sur l'énergie fournie au rebouilleur de la deuxième colonne en fonction du débit de distillat.....	57
Figure III.12: Diagramme d'équilibre liquide-vapeur du mélange	

acide formique -n-butyl formate à la pression atmosphérique.....	60
Figure III.13: Structure du sulfolane.....	60
Figure III.14: Diagramme d'équilibre liquide-vapeur à la pression 1,013 bar des systèmes(a) acide formique - sulfolane calculé par le modèle UNIFAC et (b) eau - sulfolane expérimental.....	61
Figure III.15: Équilibre liquide-vapeur expérimental et calculé du système eau-sulfolane à la pression 1,013 bar.....	62
Figure III.16: Evolution de la courbe d'équilibre du système acide formique-eau en présence de différentes concentrations en solvant « sulfolane ».....	63
Figure III.17: Variation de la volatilité relative de l'eau par rapport à l'acide formique (α_{12}) pour différentes concentrations en solvant "sulfolane".....	64
Figure III.18: Schéma du procédé de distillation extractive pour la séparation du mélange acide formique - eau en utilisant le sulfolane.....	65
Figure III.19: Profils de composition le long de la colonne de distillation extractive pour un mélange contenant : (a) 80% mol. en eau, (b) 70% mol. en eau, (c) 60% mol. en eau, (d) 50% mol. en eau.....	67
Figure III.20: Équilibre liquide-vapeur expérimental du mélange acide propionique-eau à la pression atmosphérique.....	71
Figure III.21: Schéma du procédé de distillation à basse pression pour la séparation du mélange azéotropique acide propionique-eau à température d'ébullition minimale.....	72
Figure III.22: Variation de la composition de l'azéotrope en fonction de la pression.....	73
Figure III.23: Équilibres liquide - vapeur expérimental [25] et calculé du mélange acide propionique-eau à la pression (a) 1,013 bar et (b) 0,1333 bar.....	74
Figure III.24: Évolution de la volatilité relative de l'eau par rapport à l'acide propionique α_{12} en fonction de la fraction molaire d'eau aux pressions de 0,1333 bar et 1,013 bar.....	74
Figure III.25: Effet de la pression sur le rendement de l'acide propionique pour différents cas de composition d'alimentation.....	76
Figure III.26: Effet du nombre d'étages total sur le taux de récupération de l'acide propionique pur pour différentes compositions d'acide propionique dans l'alimentation : (a) 30 % mol., (b) 50 % mol.,(c) 70 % mol.....	77

Figure III.27: Effet du taux de reflux sur l'énergie consommée dans la colonne de distillation à $N_T = 50$ étages fonctionnant à $P = 0,1333$ bar pour différentes compositions d'acide propionique dans l'alimentation.....	78
Figure III.28: Diagrammes d'équilibre liquide-vapeur calculés par le modèle NRTL des systèmes binaires : DMF-acide propionique, DMA-acide propionique et sulfolane -acide propionique à la pression atmosphérique.....	81
Figure III.29: Evolution de la courbe d'équilibre du système acide propionique-eau en présence desulfolane.....	82
Figure III.30: Variation de la volatilité relative de l'eau par rapport à l'acide propionique en présence de sulfolane à des différentes concentrations.....	82
Figure III.31: Schéma du procédé de distillation extractive pour la purification de l'acide propionique.....	83
Figure III.32: Profils de composition de la colonne de distillation extractive du système acide propionique-eau en utilisant le sulfolane pour une alimentation contenant : (a) 30% mol., (b) 50% mol. et (c) 70%mol. en acide propionique.....	85
Figure IV.1: Equilibre liquide-vapeur expérimental des mélanges acides formique-acide acétique à 1,010 bar (a) et acide acétique-eau 1,010 bar (b).....	90
Figure IV.2: Équilibre liquide-vapeur expérimental et calculé par le modèle UNIQUAC du mélange acide formique-acide acétique-eau à des pressions de 1,013 bar (a) et 0,067 bar (b).....	92
Figure IV.3: Équilibre liquide-vapeur calculé et expérimental pour le système acide acétique - eau à des pressions de 1,013 bar, 2,73 bar et 7,908 bar.....	93
Figure IV.4: Équilibre liquide-vapeur calculé et expérimental du système acide formique-acide acétique à des pressions de 0,267bar, 1,010 bar et 1,013 bar	93
Figure IV.5: Équilibre liquide-vapeur calculé et expérimental du système acide formique - eau à la pression de 1,961 bar.....	94
Figure IV.6: Diagrammes ternaires des barrières de distillation et de courbes d'iso-volatilité de mélange acide formique (1) - eau (2) - acide acétique (3) à $P = 1,013$ bar (a), $P = 0,067$ bar (b) et $P = 1,961$ bar (c).....	96
Figure IV.7: Evolution de la volatilité relative α_{12} en fonction de la pression et la fraction molaire de l'acide acétique dans le mélange ternaire pour les rapports de: (a) acide formique/eau = 4, (b) acide formique/eau = 1 et (c) acide formique/eau = 0,25.....	98

Figure IV.8: Évolution de la volatilité relative de l'eau par rapport à l'acide acétique α_{23} avec la pression et la fraction molaire de l'acide acétique dans le mélange ternaire pour le rapport de: (a) acide formique/eau = 4, (b) acide formique/eau = 1 et (c) acide formique/eau = 0,25.....	99
Figure IV.9: Paramètres optimaux du procédé de distillation par balancement de pression pour un mélange d'alimentation contenant 70 % molaire en acide formique, 20 % molaire en eau et 10 % molaire en acide acétique (a) et profils de composition le long des colonnes du procédé PSD (b).....	101
Figure IV.10: Paramètres optimaux du procédé de distillation par balancement de pression pour un mélange d'alimentation contenant 30 % molaire en acide formique, 60 % molaire en eau et 10 % molaire en acide acétique (a) et profils de composition le long des colonnes du procédé PSD (b).....	102
Figure IV.11: Paramètres optimaux du procédé de distillation par balancement de pression pour un mélange d'alimentation contenant 20 % molaire en acide formique, 20 % molaire en eau et 60 % molaire en acide acétique (a) et profils de composition le long des colonnes du procédé PSD (b).....	103
Figure IV.12: Taux de récupération de chaque composant du mélange d'alimentation (a), débit du distillat (b) et énergie consommée (c) dans chaque colonne du procédé PSD pour les trois cas étudiés.....	105
Figure IV.13: Équilibre liquide-vapeur expérimental du mélange acide formique-acide propionique à 1,01 bar.....	108
Figure IV.14: Équilibre liquide-vapeur expérimental [45]et calculé du mélange ternaire acide formique-acide propionique-eau à la pression de 1,013 bar.....	110
Figure IV.15: Équilibre liquide-vapeur calculé et expérimental à la pression de 0,1333 bar pour les systèmes : (a) acide formique – eau et (b) acide propionique – eau.....	111
Figure IV.16: Équilibre liquide-vapeur calculé et expérimental [135] du système acide formique - acide propionique à la pression de 1,013 bar.....	112
Figure IV.17: Équilibre liquide -vapeur isotherme expérimental pour le système acide formique - acide propionique à la température de 302,99 K et 343,2 K.....	113
Figure IV.18: Barrière de distillation du système ternaire acide formique - eau – acide propionique à P= 1,013 bar (a) et P= 0,1333 bar (b).....	113
Figure IV.19: Evolution de la volatilité relative en fonction des fractions molaires	

de l'eau, de l'acide formique et de l'acide propionique dans le mélange ternaire : (a) $\alpha_{AF/eau}$ à $P=1,013$ bar, (b) $\alpha_{eau/APr}$ à $P=1,013$ bar, (c) $\alpha_{AF/eau}$ à $P=0,1333$ bar, (d) $\alpha_{eau/APr}$ à $P=0,1333$ bar.....	115
Figure IV.20: Paramètres de fonctionnement optimaux du procédé PSD pour un mélange d'alimentation contenant 70 % mol. en acide formique, 20 % mol. en eau et 10 % mol. en acide propionique (a) et profils de composition le long des colonnes du procédé PSD (b).....	117
Figure IV.21: Paramètres de fonctionnement optimaux du procédé de distillation par balancement de pression pour un mélange d'alimentation contenant 20 % mol. en acide formique, 20 % mol. en eau et 60 % mol. en acide propionique (a) et profils de composition le long des colonnes du procédé PSD.....	118
Figure IV.22: Paramètres de fonctionnement optimaux du procédé de distillation par balancement de pression pour un mélange d'alimentation contenant 20 % mol. en acide formique, 60 % mol. en eau et 20 % mol. en acide acétique (a) et profils de composition le long des colonnes du procédé PSD (b).....	119
Figure IV.23: Taux de récupération de chaque composant du mélange d'alimentation ternaire (a), débit du distillat (b) et énergie consommée dans chaque colonne (c) du procédé PSD pour les trois cas étudiés.....	121
Figure IV.24: Design du procédé de distillation extractive pour la séparation du mélange ternaire acide formique-acide propionique-eau.....	123
Figure IV.25: Profils de composition de la colonne de distillation extractive pour les trois cas de composition de mélange d'alimentation : (a) cas 1, (b) cas 2 et (c) cas 3.....	126
Figure IV.26: Profils de composition de la troisième colonne de séparation des deux acides carboxyliques(a) cas 1, (b) cas 2 et (c) cas 3.....	127

Listes des tableaux

Tableau I.1: Noms et structures des mono-acides carboxyliques.....	4
Tableau I.2: Propriétés physiques de l'acide formique.....	6
Tableau I.3: Propriétés physiques de l'acide acétique.....	7
Tableau I.4: Propriétés physiques de l'acide propionique.....	9
Tableau I.5: Les coefficients de distribution (K_D) des acides carboxyliques entre l'eau et les solvants organiques.....	17
Tableau II.1: Récapitulatif de quelques travaux portant sur l'application du procédé de distillation par balancement de pression.....	37
Tableau III.1: Paramètres d'interaction binaires du modèle UNIQUAC pour le mélange acide formique (1) -eau (2) à différentes pressions.....	46
Tableau III.2: Conditions d'alimentation de la première colonne du procédé PSD de distillation par balancement de pression pour la séparation du mélange acide formique-eau.....	49
Tableau III.3: Paramètres optimaux de la première colonne du procédé PSD, fonctionnant à la pression de 1,961 bar, pour la séparation du mélange acide formique-eau.....	54
Tableau III.4: Paramètres optimaux de la deuxième colonne de distillation fonctionnant à la pression de 0,267 bar pour une alimentation contenant 67% mol. en acide formique.....	58
Tableau III.5: Résultats de bilan de matière des produits du procédé de distillation par balancement de pression pour la séparation du mélange acide formique-eau.....	58
Tableau III.6: Propriétés physico-chimiques du solvant "Sulfolane".....	61
Tableau III.7: Paramètres d'interaction binaires du modèle NRTL des systèmes binaires sulfolane – eau et sulfolane – acide formique.....	62
Tableau III.8: Paramètres optimaux de la colonne de distillation extractive du mélange acide formique-eau en présence de sulfolane.....	66
Tableau III.9: Paramètres optimaux de la colonne de régénération fonctionnant à la pression de 0,259 bar	68
Tableau III.10: Comparaison entre les premières colonnes des procédés de distillation par balancement de pression (PSD) et de distillation extractive.....	69
Tableau III.11: Comparaison entre les deuxièmes colonnes des procédés de distillation par balancement de pression (PSD) et de distillation extractive.....	70

Tableau III.12: Paramètres d'interaction binaires du modèle NRTL pour le mélange acide propionique (1) - eau (2).....	73
Tableau III.13: Conditions d'alimentation de la colonne de distillation pour la séparation du mélange acide propionique-eau.....	75
Tableau III.12: Paramètres de fonctionnement de la colonne de distillation à basse pression pour la séparation du mélange acide propionique-eau.....	79
Tableau III.13: Propriétés physico-chimiques de diméthylformamide, diméthyl acétamide et de sulfolane.....	80
Tableau III.14: Paramètres d'interaction binaires du modèle NRTL des systèmes binaire acide propionique - sulfolane.....	80
Tableau III.15: Paramètres optimaux de la colonne de distillation extractive du mélange acide propionique-eau en utilisant le sulfolane.....	84
Tableau III.16: Paramètres optimaux de la colonne de régénération fonctionnant à la pression de 0,254 bar.....	86
Tableau III.17: Comparaison entre les procédés de distillation à basse pression et de distillation extractive.....	88
Tableau IV.1: Paramètres d'interaction binaires du modèle UNIQUAC pour le système acide formique - eau - acide acétique.....	92
Tableau IV.2: Variation de la composition de l'azéotrope ternaire en fonction de la pression.....	95
Tableau IV.3: Différentes compositions de mélange d'alimentation du procédé PSD.....	100
Tableau IV.4: Résultats de simulation de procédé de distillation par balancement de pression du mélange azéotrope acide formique-acide acétique-eau.....	106
Tableau IV.5: Paramètres d'interaction binaires du modèle NRTL pour le système acide propionique-eau-acide formique à la pression atmosphérique.....	109
Tableau IV.6: Paramètres d'interaction binaires du modèle NRTL pour le système acide formique-eau-acide propionique à la pression de 0,1333 bar.....	110
Tableau IV.7: Variation de la composition de l'azéotrope ternaire en fonction de la pression.....	114
Table IV.8: Différentes compositions du mélange d'alimentation étudiées.....	114
Tableau IV.9: Paramètres de performance du procédé PSD pour la séparation du mélange azéotropique acide formique-acide propionique-eau à des différentes compositions.....	122

Tableau IV.10: Paramètres de fonctionnement de la première colonne du procédé de distillation extractive en présence de sulfolane fonctionnant à la pression atmosphérique	124
Tableau IV.11: Paramètres de fonctionnement de la colonne de régénération de solvant fonctionnant à la pression 0,254 bar.....	124
Tableau IV.12: Paramètres de fonctionnement de la troisième colonne de distillation fonctionnant à la pression atmosphérique.....	125
Tableau IV.13: Paramètres de performance de colonne de distillation extractive du mélange ternaire azéotropique acide formique-acide propionique-eau.....	126

Nomenclature

UICPA: Union internationale de chimie pure et appliquée

T : Température

P : Pression

R : Constante des gaz parfaits

μ : Potentiels chimiques

f : Fugacité

G : Energie de Gibbs

P_i^0 : Tension de vapeur du constituant i

ϕ_i^0 : Coefficient de fugacité du corps à saturation

ϕ_i^V : Coefficient de fugacité en phase vapeur

P_i : Correction de Poynting

x_i : Fraction molaire du constituant i en phase liquide

y_i : Fraction molaire du constituant i en phase vapeur

γ_i^L : Coefficient d'activité en phase liquide

v_i^{*L} : Volume molaire en phase liquide du constituant i

α_{ij} : Volatilité relative

K_i : Volatilité absolue du constituant i

n_i : Nombre de moles du constituant i.

a_{ij} , b_{ij} et c_{ij} : Paramètres d'interaction binaires spécifiques aux composants i et j du modèle NRTL.

PSD: Pressure Swing Distillation

Mt: Million de tonne

AVM: Monomère d'Acétate de Vinyle

TPA: Acide Téréphtalique

PET: Polyéthylène Téréphtalate

mol.: molaire

LPC: Low pressure colonne

HPC: High Pressure Colonne

N_T : Nombre d'étages total de la colonne

Q_B : Energie fournie au bouilleur

Q_C : Energie soutirée au condenseur

MW: Méga Watt

APr: Acide Propionique

DMF: Diméthylformamide

DMA: N,N-diméthylacétamide

AA: Acide Acétique

AF: Acide Formique

F: Alimentation (Feed)

D: Distillat

W: Produit de fond de la colonne

A: Annexe A

SOMMAIRE :

Liste des figures

Liste des tableaux

Nomenclature

Introduction générale 1

CHAPITRE I: Généralités sur les acides carboxyliques léger

I.1 Généralités 4

I.2 Les Monoacides Carboxyliques 5

I.2.1 Acide Formique : Propriétés, Production et Utilisation 5

I.2.2 Acide Acétique : Propriétés, Production et Utilisation 7

I.2.3 Acide Propionique: Propriétés, Production et Utilisation 9

I.3 Etude bibliographique des équilibres liquide vapeur des acides carboxyliques en présence de l'eau..... 10

I.4 Procédés de séparation des acides carboxyliques à partir des effluents aqueux..... 14

I.4.1 Procédé membranaire..... 14

I.4.2 Précipitation..... 14

I.4.3 Adsorption..... 15

I.4.4 Extraction liquide-liquide 16

I.4.5 Extraction réactive 16

I.4.6 Distillation azéotropique 17

I.4.7 Distillation extractive 18

I.5 Conclusion 18

CHAPITRE II: Thermodynamique des équilibres liquide-vapeur et les procédés de distillation alternatifs

II.1 Introduction..... 20

II.2 Conditions d'équilibre entre phases 20

II.3 Equilibres liquide-vapeur..... 21

II.3.1 Coefficients d'équilibre liquide-vapeur 21

II.3.2 Volatilité relative 22

II.3.3 Mélanges à faible volatilité relative 23

II.3.4 Phénomène d'azéotrope 24

II.3.5	Représentation thermodynamique des mélanges non-idéaux	25
II.3.5.1	Modèles semi-prédictifs	26
II.3.5.2	Modèles prédictifs	28
II.4	Diagrammes ternaires des réseaux de courbes de résidu	28
II.4.1	Représentation des équilibres liquide-vapeur ternaires	28
II.4.2	Courbe de résidu	29
II.4.3	Classification des courbes de résidu ternaires par Serafimov/Zharov.....	31
II.5	Choix du procédé selon le type de mélange à séparer	32
II.5.1	Procédés de distillation extractive	34
II.5.2	Distillation par balancement de pression	35
II.6	Présentation du modèle rigoureux de la colonne de distillation.....	39
II.7	Conclusion.....	43

CHAPITRE III: Séparation des mélanges binaires azéotropiques acide carboxylique - eau

III.1	Introduction.....	45
III.2	Séparation du mélange binaire azéotropique acide formique-eau.....	45
III.2.1	Procédé de distillation par balancement de pression.....	45
III.2.1.1	Analyse de l'équilibre liquide - vapeur (VLE) du mélange azéotropique acide formique-eau.....	45
III.2.1.2	Description du procédé de distillation par balancement de pression du mélange acide formique – eau.....	48
III.2.1.3	Etude de sensibilité des paramètres de fonctionnement de la première colonne du procédé PSD du mélange acide formique - eau.....	50
III.2.1.4	Analyse de sensibilité des paramètres de fonctionnement de la deuxième colonne de distillation (LPC) du procédé PSD.....	55
III.2.2	Séparation du mélange binaire acide formique – eau par le procédé de distillation extractive en utilisant le sulfolane.....	59
III.2.2.1	Présentation thermodynamique de l'équilibre liquide-vapeur du système acide formique – eau en présence de sulfolane.....	59
III.2.2.2	Design du procédé de distillation extractive pour la séparation du mélange acide formique- eau en utilisant le sulfolane.....	64
III.2.3	Comparaison entre les procédés de distillation par balancement de pression et de distillation extractive pour la purification de l'acide formique de	

l'eau.....	68
III.3 Séparation du mélange binaire azéotropique acide propionique-eau.....	71
III.3.1 Etude de procédé de distillation à basse pression pour la récupération de l'acide propionique à partir de l'eau.....	71
III.3.1.1 Etude de l'équilibre liquide-vapeur du mélange azéotropique acide propionique-eau.....	72
III.3.1.2 Détermination des paramètres de la colonne de distillation à basse pression pour la séparation de l'acide propionique à partir de l'eau.....	75
III.3.2 Séparation de l'acide propionique à partir de l'eau par distillation extractive.....	79
III.3.2.1 Etude de l'effet du sulfolane sur le comportement thermodynamique du système acide propionique - eau.....	81
III.3.2.2 Etude de procédé de distillation extractive pour la récupération de l'acide propionique à partir de l'eau.....	83
III.3.3 Comparaison entre les procédés de distillation à basse pression et de distillation extractive pour la purification de l'acide propionique de l'eau.....	87
III.4 Conclusion.....	88
 Chapitre IV: Séparation des acides carboxyliques à partir des solutions aqueuses acides par le procédé de distillation par balancement de pression	
IV.1 Introduction	90
IV.2 Conception de procédé de distillation par balancement de pression pour la séparation du mélange ternaire azéotropique acide formique-acide acétique-eau.....	91
IV.2.1 Calcul thermodynamique de l'équilibre vapeur – liquide du système ternaire.....	91
IV.2.2 Évolution de la volatilité relative de l'acide formique en fonction de la pression.....	97
IV.2.3 Analyse de sensibilité des paramètres de fonctionnement du procédé de distillation par balancement de pression.....	100
IV.3 Séparation du mélange ternaire azéotropique acide formique-acide propionique-eau	107
IV.3.1 Conception du procédé de distillation par balancement de pression pour la séparation du mélange ternaire acide formique-acide propionique-eau.....	109
IV.3.1.1 Calcul d'équilibre liquide-vapeur du mélange ternaire acide	

formique-acide propionique-eau.....	109
IV.3.1.2 Effet de la pression et de la composition du mélange et de la pression sur la volatilité relative.....	115
IV.3.1.3 Analyse de sensibilité des paramètres de fonctionnement du procédé de distillation par balancement de pression.....	116
IV.3.2 Conception de procédé de distillation extractive pour la séparation du mélange ternaire acide formique-acide propionique-eau.....	121
IV.4 Conclusions.....	128
Conclusion générale et perspectives.....	130
Références Bibliographique.....	133
Annexe A	
Annexe B	

INTRODUCTION GENERALE

La plupart des substances dans la nature que l'on connaît à ce jour sont des mélanges, dans lesquels les divers composants sont rassemblés sans qu'ils soient combinés chimiquement, et il arrive très souvent qu'une substance doive être purifiée avant d'être utilisée ou recyclée. Cela signifie généralement qu'une technique de séparation doit être utilisée afin d'améliorer la pureté des composants recherchés et d'éliminer les impuretés indésirables. Parmi toutes les technologies de séparation disponibles à ce jour, la distillation est le principal procédé de séparation utilisé industriellement. Cependant, la distillation conventionnelle n'est pas toujours possible surtout pour des mélanges azéotropiques, ou ayant des volatilités relatives proches. Pour y remédier plusieurs techniques de distillation modifiées sont possibles tels que la distillation extractive ou la distillation par balancement de pression.

Les acides carboxyliques constituent des pourcentages élevés de la charge organique contenue dans les effluents aqueux de nombreuses industries alimentaires et papetières [1-2]. Leur présence dans les rejets aqueux entraîne une pollution importante, affectant le fonctionnement du traitement biologique des rejets souvent utilisé dans ces industries. Ainsi, la récupération des acides carboxyliques dans les effluents permet de réduire la charge polluante et par conséquent un gain économique important.

De ce fait, il est intéressant de développer une nouvelle méthode pour séparer les acides carboxyliques à partir des effluents acides ou d'améliorer substantiellement la technologie de récupération existante. Parmi les méthodes de séparation qui ont été étudiées jusqu'à présent pour la purification des acides carboxyliques, on trouve l'extraction, l'adsorption, l'électrodialyse, la séparation par membrane, etc. Cependant, l'application de solvants organiques est associée à de nombreux inconvénients, tels que la toxicité, la pollution de l'environnement, le coût élevé et la régénération difficile du solvant. Toutes ces méthodes présentent individuellement leurs propres inconvénients.

La séparation des mélanges aqueux d'acides carboxyliques en constituants purs est impossible par distillation conventionnelle, due à la formation des azéotropes binaires et ternaires entre l'eau et les acides carboxyliques tels que : l'acide formique, l'acide acétique et l'acide propionique[3-5]. Des études antérieures [3-6] ont montrés que les azéotropes formés entre l'eau et les acides carboxyliques sont sensibles à la pression d'où la possibilité de séparation en constituants purs par distillation par balancement de pression.

L'objectif principal de ce travail de thèse est de développer un procédé de distillation par balancement de pression pour la récupération des acides carboxyliques tels que : l'acide formique, l'acide acétique et l'acide propionique à partir des solutions aqueuses contenant différentes compositions en acides et en eau. L'étude de conception de procédé de séparation de ces mélanges aqueux a été réalisée par simulation en utilisant les simulateurs de procédés Prosim Plus et Aspen V10. Ce travail de thèse est articulé autour de quatre chapitres :

Dans le chapitre I, on met l'accent sur l'importance des acides carboxyliques légers en tant que molécules à haute valeur ajoutée. On rappelle brièvement les différents monoacides étudiés dans ce travail, les propriétés physico-chimiques ainsi que les modes de production et les domaines d'utilisation de chacun de ces acides. On présente également les procédés de séparation des acides carboxyliques à partir des effluents aqueux utilisés.

Dans le chapitre II, on présente quelques notions fondamentales pour le calcul des équilibres liquide-vapeur. Ainsi, on expose de façon générale les procédés alternatifs pour la séparation des mélanges azéotropiques tels que : la distillation par balancement de pression et la distillation extractive suivie d'une synthèse bibliographique sur les principaux travaux portant sur l'application des procédés de distillation par balancement de pression.

Le chapitre III est consacré à l'étude de faisabilité de procédé de distillation par balancement de pression pour la séparation des systèmes binaires azéotropiques eau – acide formique et eau – acide propionique. L'étude de sensibilité de paramètres clés de fonctionnement du procédé étudié est ainsi réalisée pour améliorer le rendement et la pureté des produits en acides carboxyliques.

Le chapitre IV est consacré à la conception de procédé de récupération des acides carboxyliques à partir des mélanges ternaires formant des azéotropes binaires et ternaires eau - acide formique - acide acétique et eau - acide formique - acide propionique. Différentes configurations de procédé de distillation par balancement de pression pour différentes compositions d'eau et d'acides carboxyliques dans le mélange sont proposées. Une étude comparative entre les procédés de distillation par balancement de pression et de distillation extractive est menée pour sélectionner le meilleur procédé en fonction de la composition de mélange à séparer.

Finalement le travail est achevé par une conclusion générale qui récapitule les résultats les plus importants apporté par cette étude et quelques perspectives.

CHAPITRE I:

Généralités sur les acides carboxyliques légers et les procédés de leur séparation

I.1 Généralités

Les acides carboxyliques sont des composants très utilisés dans les procédés industriels et uniques en leur genre. Leurs propriétés physico-chimiques leur confèrent une haute réactivité grâce au groupe carbonyle et au groupe hydroxyle qui les compose et qui permet la création de ponts hydrogène par exemple avec un solvant polaire comme l'eau, les alcools à courte chaîne carbonée...etc. De part cette propriété, les acides carboxyliques de petite taille (jusqu'à l'acide butyrique) sont complètement solubles dans l'eau. Les molécules d'acides sont capables de former des dimères stables par liaison hydrogène, ce qui explique pourquoi leur température d'ébullition est plus élevée que celle des alcools correspondants.

Dans les conditions normales de température et de pression, les acides carboxyliques se présentent à l'état liquide (tant que leur chaîne carbonée comporte moins de 9 atomes de carbone), solide, et sous la forme d'isomères optiques. En solution dans l'eau, l'acide carboxylique se dissocie partiellement en ion carboxylate, selon l'équation:



Les acides carboxyliques sont des acides faibles leur pKa varie entre 3 et 5, la déprotonation en ions carboxylates est facile, mais la protonation est plus difficile. Ils ont une acidité relativement forte pour des composés organiques. L'acidité des acides carboxyliques s'explique par l'effet inductif dans le groupement carboxyle, l'électronégativité de l'oxygène dans le groupement carbonyle rend la liaison C=O très polarisée et le carbone électrophile, donc il attire les électrons de l'oxygène du groupement carboxyle qui est lui-même lié à un hydrogène.

Tableau I.1: Noms et structures des mono-acides carboxyliques.

Nom UICPA	Nom Commun	Structure
Acide méthanoïque	Acide formique	HCOOH
Acide éthanoïque	Acide acétique	CH ₃ – COOH
Acide propanoïque	Acide propionique	CH ₃ CH ₂ – COOH
Acide butanoïque	Acide butyrique	CH ₃ CH ₂ CH ₂ –COOH

L'électron de l'hydrogène qui s'est rapproché de l'oxygène est attiré à son tour par le carbone électrophile. Cet hydrogène devient donc très facilement mobile, d'où l'acidité du groupement carboxyle.

La quasi-totalité des acides carboxyliques sont obtenus par synthèse chimique, principalement par oxydation des aldéhydes, donc d'une double oxydation des alcools primaires [3-4]. Néanmoins, la fermentation extractive par conversion de glucose en présence de l'acide pyruvique suivie d'une oxydation conduit à la formation des acides lactique, acétique ou propionique [5].

I.2 Les monoacides carboxyliques

I.2.1 Acide Formique : Propriétés, Production et Utilisation

a) Propriétés physico chimique de l'acide formique

L'acide formique est le plus simple des acides carboxyliques, de formule chimique HCOOH . Dans la nature, il est sécrété par plusieurs insectes de l'ordre des hyménoptères, comme les abeilles et les fourmis. On le trouve aussi sur les poils qui composent les feuilles de certaines plantes de la famille des Urticacées (orties). C'est un liquide incolore à odeur âcre peu toxique en faibles quantités. Il est soluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques polaires mais partiellement miscible avec les hydrocarbures [1,4-5]. C'est le produit principal de la combustion des biocarburants comme l'éthanol ou le méthanol, s'il est contaminé avec l'eau quand ils sont mélangés à l'essence. Chauffé avec de l'acide sulfurique, l'acide formique se décompose en eau et en oxyde de carbone. Il possède des propriétés réductrices très marquées (réduction des sels d'or, d'argent, de cuivre, etc.). Sous l'action de la chaleur, il se décompose vers 160°C en hydrogène et en dioxyde de carbone.

L'acide formique est principalement utilisé dans la teinture, dans les industries du textile et du cuir, dans la production de caoutchouc et comme intermédiaire dans les industries chimiques et pharmaceutiques.

La production mondiale d'acide formique est d'environ 260 000 t/an en 1987 et de 720 000 t/an en 2009[7-8]. L'acide formique est produit par hydrolyse du formiate de méthyle ou du formamide ou de ses sels. En outre, l'acide formique est un sous-produit de la production d'acide acétique par oxydation en phase liquide des hydrocarbures.

Tableau I.2: Propriétés physiques de l'acide formique [8].

Formule brute	H-COOH
Masse moléculaire (g/mole)	46
Point d'ébullition (°C)	101
Point de fusion (°C)	8,6
Masse volumique (kg/l)	1,22

b) Production de l'acide formique

Des quantités significatives d'acide formique sont générées comme sous-produit d'autres industries chimiques, spécialement lors de la production de l'acide acétique. Cependant cette production est insuffisante pour répondre à la demande actuelle pour cet acide d'où l'existence d'autres voies de fabrication, parmi lesquelles:

- La synthèse chimique du monoxyde de carbone par réaction de condensation avec l'eau en présence de catalyseur:



- Par condensation du méthanol et du monoxyde de carbone où ils réagissent en présence d'une base forte tel que : le méthyle-oxyde de sodium comme catalyseur aux conditions de température de 80°C et pression de 40 atm, pour produire un dérivé d'acide formique : le formate de méthyle:



L'hydrolyse du formate de méthyle produit ensuite l'acide formique selon la réaction suivante:



- Durant ces dernières décennies, les techniques biologiques sont de plus en plus utilisées pour la production de substances organiques et notamment des acides carboxyliques.

L'utilisation de micro-organismes du genre entérobactéries (*Shigella*) présente une excellente disposition de production de l'acide formique par voie anaérobie, avec cependant une étape de purification coûteuse [8].

c) Utilisation de l'acide formique

L'acide formique est principalement utilisé comme agent conservateur et antibactérien dans l'alimentation humaine et animale. Il est également utilisé comme solvant pour enlever les peintures et la rouille des surfaces métalliques. Appliqué en tant qu'auxiliaire dans l'industrie pharmaceutique, il permet d'ajuster les valeurs du pH. Il sert aussi pour la production du caoutchouc naturel coagulé utilisé pour la fabrication des pneus [8-9].

I.2.2 Acide Acétique : Propriétés, Production et Utilisation

a) Propriétés physico chimique de l'acide acétique

L'acide acétique pur, de formule chimique COOHCH_3 , connu sous le nom d'acide acétique glacial est un liquide conducteur, incolore, inflammable et hygroscopique. L'acide acétique est un solvant protique hydrophile, qui peut dissoudre non seulement les composés polaires tels que les sels inorganiques et les sucres, mais aussi les composés non polaires tels que les huiles, ou des éléments comme le soufre et l'iode. Ces propriétés de solvant et la miscibilité de l'acide acétique font qu'il est largement utilisé dans l'industrie chimique.

Tableau I.3: Propriétés physiques de l'acide acétique [14].

Formule brute	$\text{CH}_3\text{-COOH}$
Masse moléculaire (g/mole)	60,05
Point d'ébullition (°C)	117,87
Point de fusion (°C)	16,635
Masse volumique (kg/l) à 20 °C	1,0495

b) Production de l'acide acétique

L'acide acétique est produit de façon synthétique ou par fermentation bactérienne. Aujourd'hui, la méthode biologique ne concerne plus que 10% de la production, à cause des

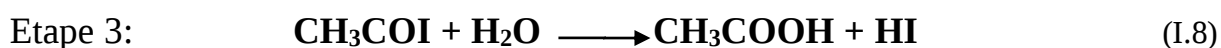
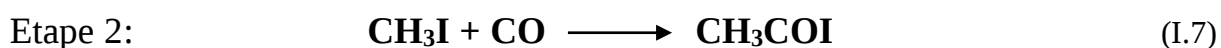
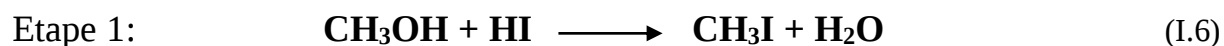
coûts élevés engendrés par la récupération et la séparation à partir de la biomasse [13]. Environ 75% de l'acide acétique destiné à l'industrie chimique est produit par la carbonylation du méthanol. Le reste est constitué de diverses méthodes alternatives (oxydation de l'acétaldéhyde ou l'oxydation de l'éthylène).

Entre 2003 et 2005, la production mondiale totale d'acide acétique était estimée à 5 Mt/an, dont environ la moitié était produite aux États-Unis. La production européenne était d'environ 1 Mt/an, tandis que la production japonaise était de 0,7 Mt/an. 1,5 Mt supplémentaires étaient recyclées chaque année, portant le marché mondial total à 6,5 Mt/an [13-14]. Depuis lors, la production mondiale a augmenté pour atteindre 10,7 Mt/a (en 2010) [13].

La majorité de l'acide acétique est produit par carbonylation du méthanol. Dans ce procédé, le méthanol et le monoxyde de carbone réagissent pour produire l'acide acétique selon l'équation:



Ce procédé utilise de l'iodométhane comme intermédiaire et se produit en trois étapes. Un catalyseur, généralement un complexe métallique, est nécessaire pour la carbonylation (Etape 2).



c) Utilisation de l'acide acétique

L'acide acétique est le plus utilisé des acides carboxyliques. C'est un réactif utilisé pour la production de beaucoup de produits chimiques. L'utilisation la plus fréquente est la fabrication du monomère d'acétate de vinyle (AVM), suivi par l'anhydride acétique et la production d'esters [13-14,16]. Le volume d'acide acétique utilisé pour la production du vinaigre est comparativement faible comme montré sur la figure I.1.

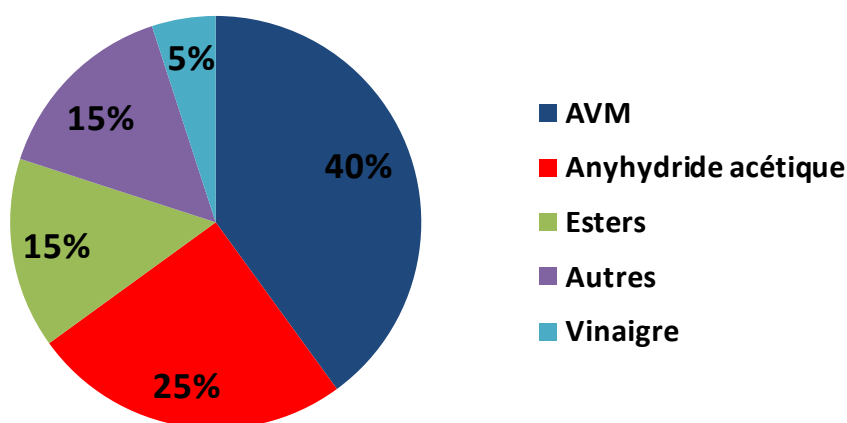


Figure I.1: Utilisations mondiales de l'acide acétique.

L'acide acétique est un excellent solvant polaire protique, il est fréquemment utilisé comme solvant de recristallisation pour purifier les composés organiques. L'acide acétique est utilisé comme solvant pour la production de l'acide téréphtalique (TPA) qui est la matière première pour la fabrication du téréphtalate puis du polyéthylène téréphtalate (PET).

I.2.3 Acide Propionique: Propriétés, Production et Utilisation.

a) Propriétés physico-chimiques de l'acide propionique

L'acide propionique (ou acide Propanoïque) est un acide carboxylique de formule chimique $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$. À l'état pur, c'est un liquide incolore, corrosif avec une odeur âcre. L'acide propionique a des propriétés physiques intermédiaires entre celles des petits acides carboxyliques, acides formique et acétique, et celles des gros acides gras. Il est miscible avec l'eau mais il peut être récupéré par addition de sels. Il peut former des dimères à l'état liquide. Quelques propriétés physiques de cet acide sont regroupées dans le tableau I.4.

Tableau I.4: Propriétés physique de l'acide propionique [12,17].

Formule brute	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-COOH}$
Masse molaire (g/mole)	74,09
Point d'ébullition (°C)	141,1
Point de fusion (°C)	-22
Masse volumique (kg/l) à 20 °C	0,992

b) Production de l'acide propionique

Industriellement, l'acide propionique est formé par oxydation à l'air du propionaldéhyde. En présence des ions cobalt ou manganèse, cette réaction s'achève rapidement à des températures modérées. Le procédé industriel s'opère à 40-50°C, et est représenté par la réaction chimique suivante :



De grandes quantités d'acide propionique sont obtenues comme sous-produit de la production d'acide acétique. L'acide propionique est produit biologiquement par la rupture métabolique des acides gras contenant une quarantaine d'atomes de carbone, et aussi par la rupture de quelques aminoacides. Des bactéries du genre *Propionibacterium* produisent l'acide propionique comme produit final de leur métabolisme anaérobique [17-21].

c) Utilisation de l'acide propionique

L'acide propionique inhibe la croissance de la moisissure de certaines bactéries [17,20]. Par conséquent la majeure partie de l'acide propionique produit est utilisé comme conservateur dans l'alimentation humaine et animale [17-21].

L'acide propionique est aussi un intermédiaire chimique utile. Il peut être utilisé pour modifier les fibres de cellulose synthétiques. Il est aussi utilisé pour la fabrication de pesticides et de produits pharmaceutiques [22-23]. Les esters de l'acide propionique sont parfois utilisés comme solvants ou agents de saveur artificielle.

I.3 Etude bibliographique des équilibres liquide-vapeur des acides carboxyliques en présence de l'eau

En ce qui concerne les acides carboxyliques, les données expérimentales sur les équilibres liquide-vapeur des systèmes acide formique – eau, acide acétique – eau, acide propionique – eau sont disponibles.

Les travaux les plus anciens du système acide formique – eau remontent à 1927 [24], tandis que le plus récent à 2009 [25]. La plupart des données disponibles sont isobares à différentes pressions. Pour les équilibres isobares liquide –vapeur, la plus basse pression étudiée est de 0,03 bar [26], tandis que la plus haute est de 3,13 bar [27]. Othmer et al. [28] furent les premiers qui ont déterminé la composition de l'azéotrope qui est de 54,02% mol. en acide

formique à la pression de 0,999 bar. Takagi et al. [26] étaient les premiers à avoir démontré expérimentalement que le point d'azéotrope formé du mélange acide formique-eau est sensible à la pression dans un domaine allant de 0,0333 bar jusqu'à 1,031 bar. Les travaux de Chalov et al. [29] ont montrés que ce point d'azéotrope est sensible aussi à la température de distillation pour un intervalle de température de 303 K à 380 K. Gil'burd et al. [27] ont démontré expérimentalement que le point d'azéotrope est aussi sensible à haute pression de 2,03 bar jusqu'à 3,14 bar. Le tableau de l'Annexe A1 résume quelques travaux bibliographiques d'équilibre liquide-vapeur isothermes et isobares du système acide formique - eau.

Les courbes d'équilibre liquide -vapeur du mélange acide formique – eau à la pression atmosphérique montrent que ce système forme un azéotrope à point de bulle maximum qui est estimé à 57,6% mol. en acide formique à la pression atmosphérique (figure I.2).

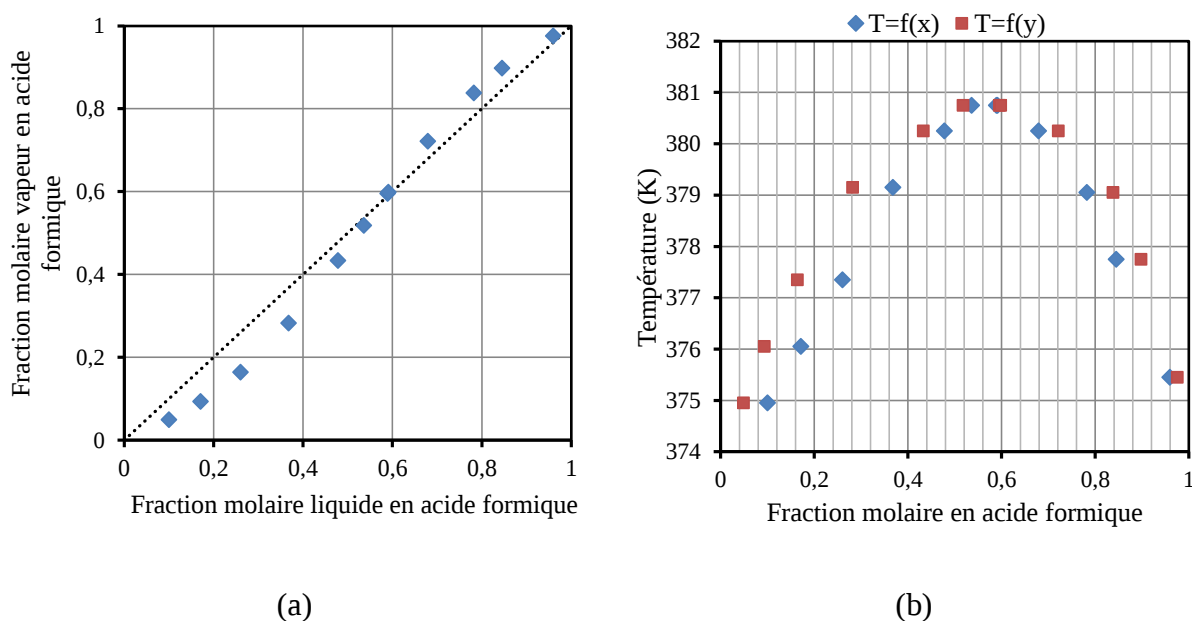


Figure I.2: Diagrammes d'équilibre liquide-vapeur expérimental à 1 atm du système acide formique - eau: (a) $y=f(x)$ et (b) $T=f(x,y)$ [25].

Plus de 45 articles différents ont été trouvés, qui font état d'équilibre liquide-vapeur isotherme ou isobare de binaire acide acétique – eau (voir tableau de l'Annexe 2). Les travaux les plus anciens sur ce système remonte à 1921 [30], tandis que les plus récents à 2014 [31]. La plupart des données disponibles sont isobares, parmi lesquelles la majorité sont des mesures à pression atmosphérique. Pour les équilibres isobares liquide -vapeur, la plus basse pression étudiée est de 0,01 bar, tandis que la plus haute est de 35,48 bar [32]. Tochigi et al.

[33] et Chalov et al. [34] ont compilé la plupart de ces travaux à basse pression. Les seuls travaux sur les hautes pressions isobares trouvées dans la littérature sont ceux d'Othmer et al. [32], qui rapporte des isobares à 2,73 , 7,90 , 21,69 et 35,48 bars à des températures allant jusqu'à 516 K. Les données d'Othmer et al. à 2,7 bar ont été validées par Houzelle et al. [35] et par Freeman et Wilson [36]. Le diagramme d'équilibre liquide-vapeur du mélange acide acétique - eau est représenté sur la figure I.3.

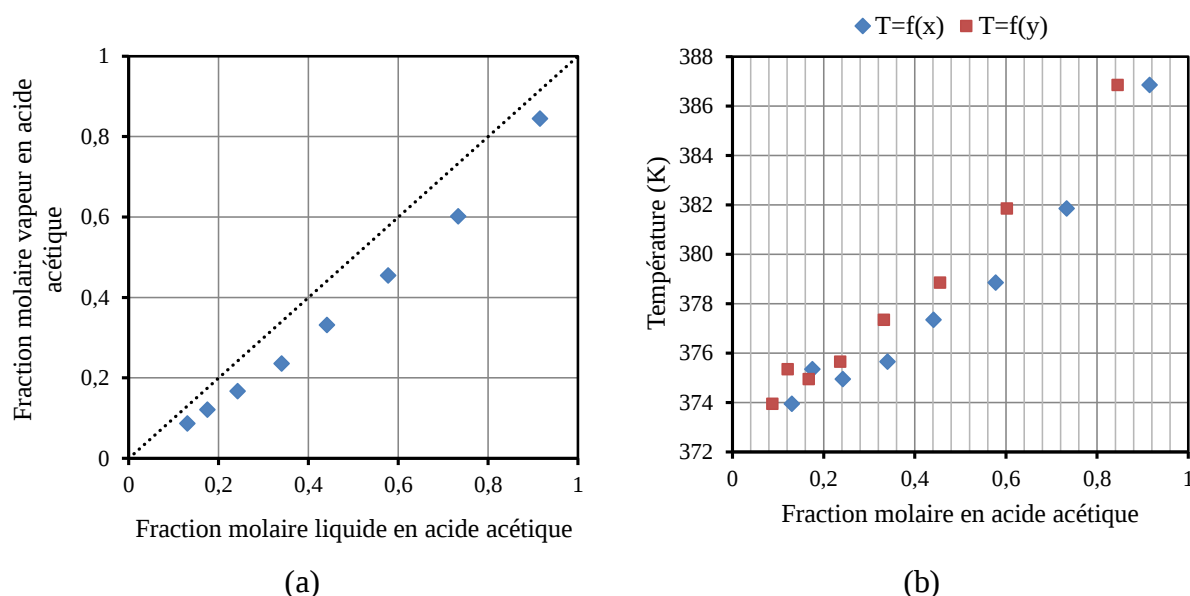


Figure I.3:Diagramme d'équilibre liquide-vapeur expérimental à 1 atm du système acide acétique – eau : (a) $y=f(x)$ et (b) $T=f(x,y)$ [25].

La plus ancienne étude des équilibres liquide-vapeur du binaire Acide formique -acide acétique date de 1949 [37] et la plus récente trouvée dans la littérature date de 2001 [38]. Le tableau Annexe 3 résume quelques travaux d'équilibre liquide-vapeur isothermes et isobares. Le diagramme d'équilibre liquide-vapeur du mélange acide formique -acide acétique est représenté sur la figure I.3.

Les résultats de recherche bibliographique des équilibres liquide-vapeur du système acide formique-acide acétique montrent que ce système est un mélange qui forme un azéotrope tangentiel à 83% molaire en acide formique, ce qui se traduit par une grande difficulté de séparation par distillation conventionnelle de ce mélange en deux constituants purs. Le diagramme d'équilibre liquide-vapeur du mélange acide formique - acide acétique est représenté sur la figure I.4.

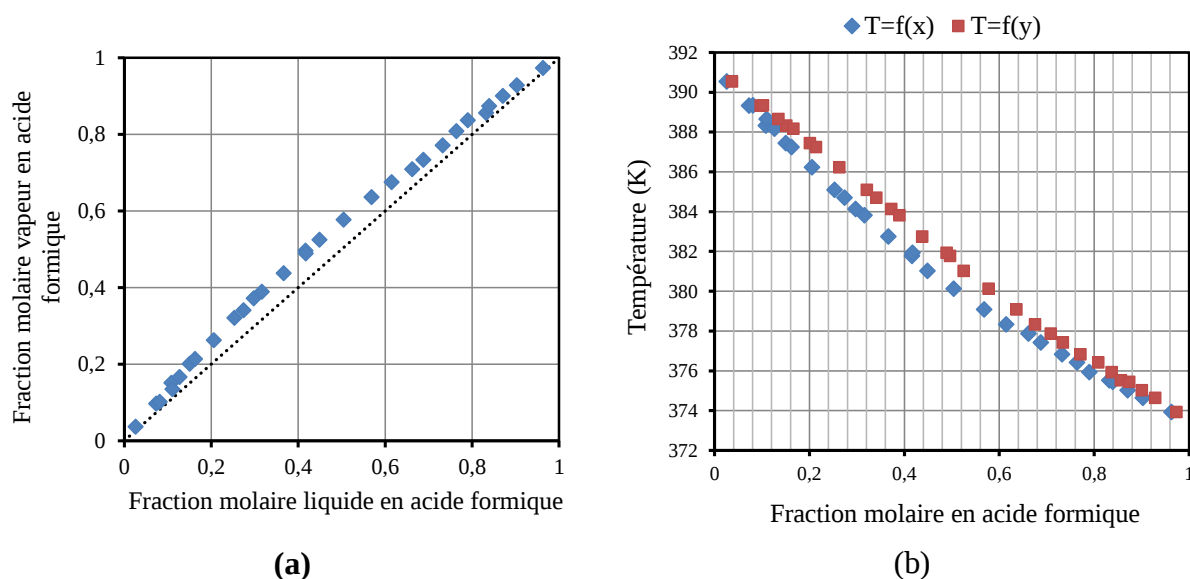


Figure I.4: Diagramme d'équilibre liquide-vapeur expérimental à 1 atm du système acide formique – acide acétique : (a) $y=f(x)$ et (b) $T=f(x,y)$ [39].

Les données expérimentales de l'équilibre liquide-vapeur pour le mélange acide propanoïque–eau sont les plus rares des trois acides carboxyliques à faible chaîne. Le tableau de l'Annexe 4 résume les données actuellement disponibles dans la littérature. Les premières recherches sur le système remontent à 1942 avec Giacalone et al. [40] qui ont rapporté des pressions de point de bulle à 307,58 K et ont montré ce qui semble être un point azéotropique dans la région de 1% à 3% mol. en acide propanoïque. Othmer [41] a fait état d'un comportement azéotropique à 1 bar près de 373 K. Des études plus récentes de Miyamoto et al. [42] et Olson et al. [43] ont rapporté des données expérimentales des compositions liquides à 343,2 K à la pression atmosphérique ou en dessous. Un comportement azéotropique a été signalé dans la plupart de ces publications. Le diagramme d'équilibre liquide-vapeur du mélange acide propanoïque - eau est représenté sur la figure I.5.

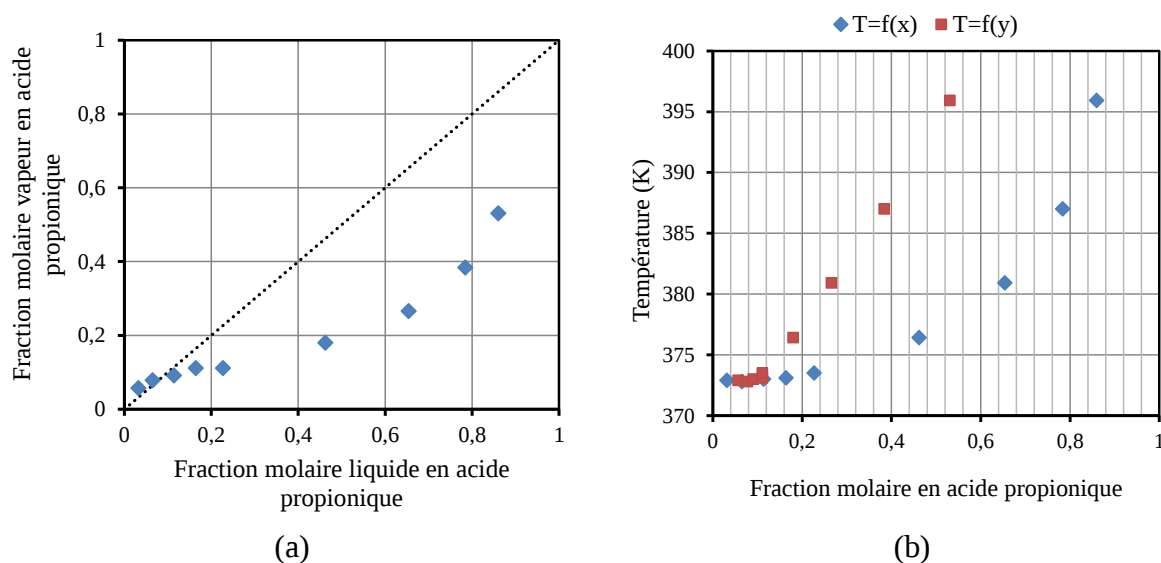


Figure I.5: Diagramme d'équilibre liquide-vapeur expérimental à 1 atm du système acide propionique - eau : (a) $y=f(x)$ et (b) $T=f(x,y)$ [44].

Les résultats de recherche bibliographique du système acide formique-acide propionique montrent que ce système est un mélange zéotrope quelle que soit la composition de l'acide formique. La plus ancienne étude date de 1962 [44] et la plus récente trouvée dans la littérature date de 2001 [38]. Le tableau de l'annexe 5 résume quelques travaux d'équilibre liquide-vapeur isothermes et isobares.

Le diagramme d'équilibre liquide-vapeur du mélange acide formique - acide propionique est représenté sur la figure I.6.

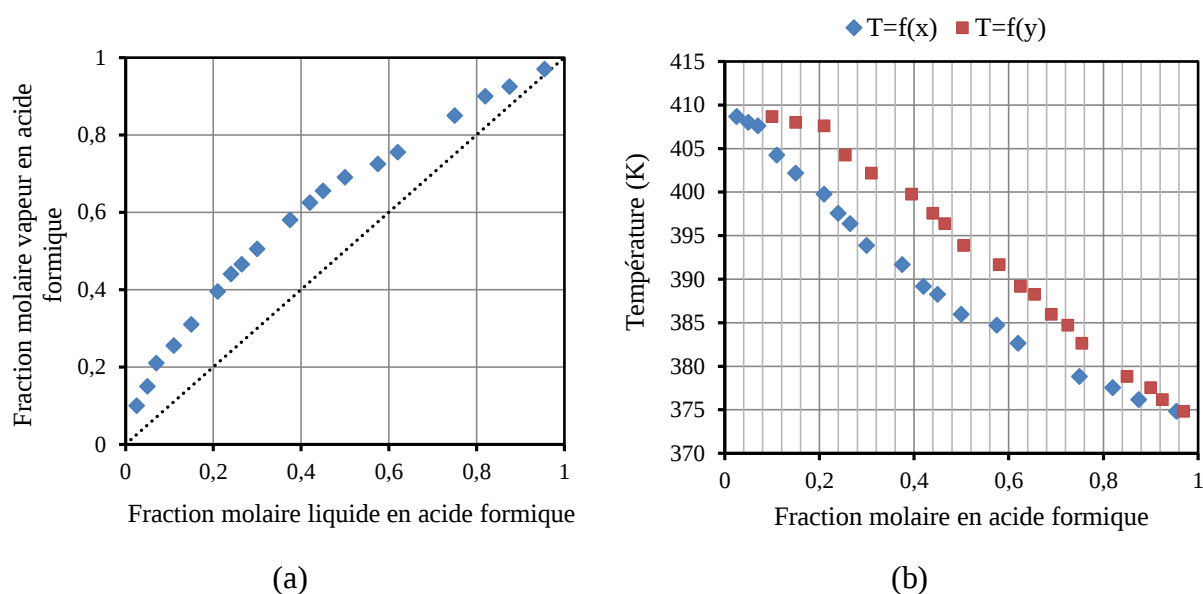


Figure I.6: Diagramme d'équilibre liquide-vapeur expérimental à 1 atm du système acide formique - acide propionique: (a) $y=f(x)$ et (b) $T=f(x,y)$ [45].

I.4 Procédés de séparation des acides carboxyliques à partir des effluents aqueux

I.4.1 Procédé membranaire

Un traitement potentiellement efficace de ces solutions d'acides carboxyliques consiste à utiliser des membranes pour éliminer et récupérer les acides organiques. Les procédés membranaires établis qui ont été utilisés pour le traitement des effluents aqueux acides sont des procédés combinés, notamment l'ultrafiltration et l'osmose inverse [46], l'électrodialyse et l'ultrafiltration [47], la nanofiltration et la pervaporation [48]. La petite taille des substances organiques exclut l'utilisation de l'ultrafiltration et de la microfiltration, et la limitation de la pression osmotique à partir d'une teneur élevée en sel fait que l'osmose n'est pas pratique.

Une membrane polymère supportée peut être efficace pour traiter les types de flux d'acides carboxyliques [49]. Les caractéristiques attractives de cette membrane comprennent la capacité de récupérer les acides sous forme concentrée pour les réutiliser. Les procédés membranaire permettent une meilleure séparation des acides, mais avec une grande consommation d'énergie.

I.4.2 Précipitation

La précipitation est établie comme la méthode de récupération des acides citrique et lactique. Ces acides sont précipités par ajout d'hydroxyde de calcium. Les sels citrate et lactate de calcium précipitent à cause de leurs faibles solubilités dans l'eau. Le précipité est récupéré et traité avec de l'acide sulfurique ce qui permet la libération de l'acide carboxylique et la formation du sulfate de calcium. La méthode de précipitation est simple et fiable, mais elle est coûteuse et peu favorable à la préservation de l'environnement car elle consomme de la chaux et de l'acide sulfurique et produit également une grande quantité de boues de sulfate de calcium en tant que déchets solides [50-51].

I.4.3 Adsorption

Les acides carboxyliques peuvent être récupérés par adsorption sur un adsorbant solide. Kawabata et al. [52] ont séparé l'acide carboxylique en utilisant un adsorbant polymère de structure squelettique pyridine. L'adsorbant polymère a montré une bonne sélectivité et une capacité d'adsorption élevée pour les acides carboxyliques, même en présence de sels inorganiques. Les éluants sélectionnés étaient l'alcool aliphatique, les cétones aliphatiques et

les esters carboxyliques. Mais le coût associé à la régénération des adsorbants commerciaux rend l'opération d'adsorption très coûteuse.

I.4.4 Extraction liquide-liquide

Pour des concentrations en acides carboxyliques en solution aqueuse intermédiaire entre 5 et 50%, l'extraction liquide-liquide est généralement employée, suivie d'une distillation azéotropique pour augmenter le rendement de l'extraction dans le cas où des solvants purs à faibles poids moléculaires sont utilisés tels que : les esters, les éthers, les alcools, les cétones et les hydrocarbures qui ne sont pas en mesure de donner de bon coefficients de distribution avec les acides carboxyliques. Le flux d'extrait du solvant, contenant l'acide et une partie de l'eau dissoute est envoyée dans une colonne de distillation où le solvant et l'eau sont récupérés [53-54] .

I.4.5 Extraction réactive

Parmi les divers procédés alternatifs disponibles pour l'élimination des acides carboxyliques des eaux de fermentation, l'extraction réactive est souvent la plus appropriée [55]. L'extraction réactive est réalisée avec un agent d'extraction spécifique pour augmenter le rendement d'extraction par des liaisons entre les produits chimiques (soluté et réaction d'extraction) et des phénomènes physiques (diffusion et solubilisation des composants du système) [56-58].

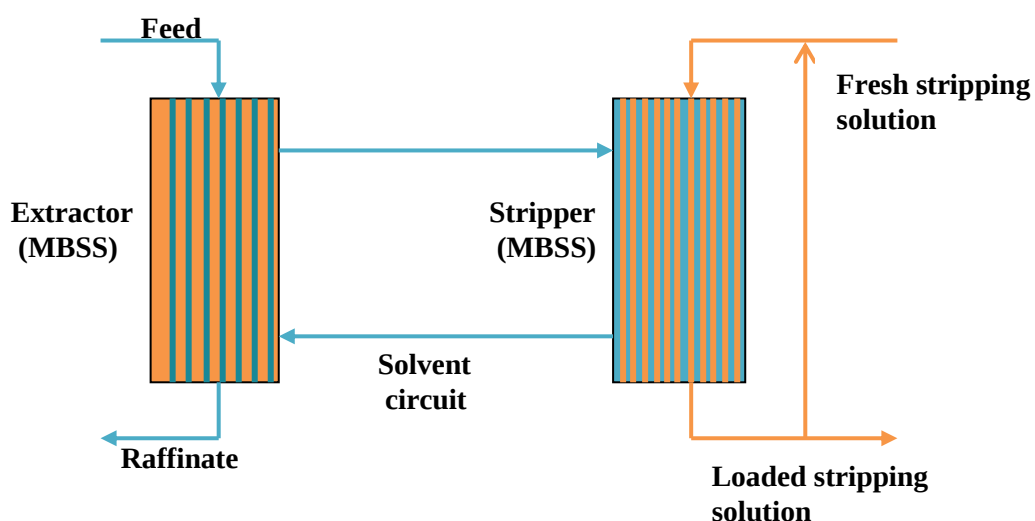


Figure I.7: Système d'extraction par solvant à base de membrane pour la séparation des acides carboxyliques.

L'extraction des acides carboxyliques est classée en trois groupes :

- ✓ L'extraction des acides par solvation avec des extractants oxygénés liés au carbone.
- ✓ L'extraction des acides par solvation avec les extractants oxygénés liés au phosphore.
- ✓ L'extraction d'acide par transfert de protons ou par formation de paires d'ions, l'agent d'extraction étant des amines aliphatiques de haut poids moléculaire [59-60].

Les coefficients de distribution des acides carboxyliques entre les phases aqueuses et les phases organiques ne comportant que des solvants de première catégorie sont très faibles, comme le montre le tableau I.5 [58].

Tableau I.5: Les coefficients de distribution (K_D) des acides carboxyliques entre l'eau et les solvants organiques.

Acides carboxyliques	Solvant	K_D
Acide acétique	Ethers (C ₄ -C ₈)	0,14
Acide propionique	n-Hexane	0,005
	Cyclohexane	0,006
	Benzène	0,043
	Toluène	0,034
	Xylène	0,03
	Carbone tétrachlorure	0,015
	Chloroforme	0,11
	Nitrobenzène	0,16
	Diéthyléther	1,75
	Méthylisobutylketone	2,15
	Cyclohexanone	3,30
	n-Butanol	3,20
	n-Pentanol	2,95

Un certain nombre d'agents d'extraction ont été proposés pour l'extraction des acides acétique et formique [59]. Selon BASF, les amides secondaires sont des agents d'extraction efficaces [60]; Huls recommande les composés de la série tri-noctylamine à tri-n-dodécylamine [61].

I.4.6 Distillation azéotropique

Les formiates de propyle et de butyle ont été proposés comme entraîneurs pour la distillation azéotropique [63]. La séparation économique de l'eau du mélange eau - acide formique - acide acétique obtenu par oxydation du butane est obtenu par distillation azéotropique avec l'éther éthylique de n-butyle [64-67].

I.4.7 Distillation extractive

Dans la distillation extractive, l'acide formique est extrait dans une colonne de distillation au moyen d'un solvant introduit à contre-courant au-dessus de l'alimentation. La N-Formylmorpholine [69-70] a été proposée comme agent de séparation, des amines ou des esters de phosphate ont été utilisés pour séparer l'acide formique de l'eau [71], et divers sulfones ont été décrits comme solvants pour la distillation extractive [72-73].

L'acide propanoïque ne peut pas être complètement éliminé des mélanges propanoïque-eau par distillation en raison de la présence d'un azéotrope minimal. L'acide propanoïque peut être éliminé des mélanges contenant de l'eau en utilisant une distillation extractive dans laquelle l'agent de distillation extractive est un amide d'acide. Des exemples typiques de solvants efficaces sont l'acétamide, le diméthylformamide et le glutaronitrile de méthyle, le formamide, le sulfolane, l'adiponitrile et le N,N-diméthylacétamide [72-73].

I.5 Conclusion

Dans ce chapitre on a mis l'accent sur l'importance des acides carboxyliques en tant que molécules à haute valeur ajoutée, en présentant ainsi leurs propriétés physico-chimiques. Il apparaît que la synthèse chimique des monoacides carboxyliques ne sont pas faciles et des sous-produits de mélanges d'acides carboxyliques sont engendrés. Même pour les procédés de fermentation qui sont des alternatives intéressantes, mais dont le développement industriel est souvent limité par des coûts de purification élevés. La récupération de ces acides dans les effluents des réactions, dans les eaux de fermentation ou dans les effluents aqueux d'industries pourrait être une bénéfique pour augmenter la production des monoacides carboxyliques à condition de trouver un procédé de séparation sélectif.

CHAPITRE II:

Thermodynamique des équilibres

liquide-vapeur et procédés

de distillation alternatifs

II.1 Introduction

Généralement tout processus de mesure de données expérimentales n'est pas facile d'où l'utilité et la nécessité de disposer des modèles assez fiables, simples à manipuler et qui permettent de résoudre un grand nombre de problèmes complexes à l'échelle industrielle tels que la conception et le calcul des procédés, ou le design des installations, ... etc. En génie des procédés, la majorité de ces modèles reposent surtout sur les phénomènes de transfert et sur la thermodynamique, particulièrement celle des équilibres de phases. En effet la disponibilité de données expérimentales d'équilibre de phases liquide- liquide, liquide-vapeur ou liquide-solide a toujours été le souci majeur pour le calcul des systèmes, ce qui a encouragé le développement de modèles thermodynamiques assez fiables pouvant tenir compte de la non-idéalité des systèmes qui prévaut dans certaines conditions assez complexes [74].

L'opération de distillation est basée sur le concept de l'étage théorique qui se définit par le fait que tous les courants quittant l'étage théorique sont à l'équilibre thermodynamique : égalité des pressions, égalité des températures, égalité des potentiels chimiques de chaque composé dans toutes les phases, des équilibres de phases liquide-vapeur ont lieu. Par conséquent, une description des fondements de base de calcul d'équilibre liquide – vapeur est nécessaire à présenter.

II.2 Conditions d'équilibre entre phases

D'une façon générale, pour n'importe quel constituant i du mélange, la condition d'équilibre thermodynamique entre deux phases 1 et 2 est donnée par l'égalité des températures, des pressions et des potentiels chimiques des constituants de chacune des phases:

$$T_1 = T_2 \quad (\text{II.1})$$

$$P_1 = P_2 \quad (\text{II.2})$$

$$\mu_i^1(T, P, x_i^1) = \mu_i^2(T, P, x_i^2) \quad (\text{II.3})$$

La relation (II.3) peut être remplacée par l'égalité des fugacités (II.4), appelée également iso-fugacité, pour chaque constituant dans chaque phase :

$$f_i^1 = f_i^2 \quad (\text{II.4})$$

Cette relation signifie que pour n'importe quelle espèce i , les fugacités sont les mêmes dans toutes les phases à l'équilibre [75]. Le critère d'iso-fugacité est très utile, car la grandeur f_i peut être reliée à des variables physiquement mesurables comme l'activité (a_i), qui représente une grandeur clé dans la représentation des équilibres entre phases.

En thermodynamique, l'équilibre d'un système implique l'uniformité de ses propriétés macroscopiques (température, pression, ... etc.) qui doivent rester constantes dans le temps et l'espace, correspondant à un état où son entropie est maximale où son énergie est minimale [76]. Cette condition s'exprime généralement par la relation (II.5):

$$dG_{T,P} = 0 \quad (\text{II.5})$$

II.3 Equilibre liquide-vapeur (ELV)

II.3.1 Coefficient d'équilibre liquide-vapeur

Comme nous l'avons précisé dans les relations (II.4) et (II.5), la condition d'équilibre entre deux phases s'exprime par l'égalité des potentiels chimiques ou des fugacités ; dans le cas présent on écrira :

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad (\text{II.6})$$

$$f_i^L = f_i^V \quad (\text{II.7})$$

Si la température est inférieure à la température critique de tous les constituants, alors la tension de vapeur est définie pour chacun d'entre eux.

La fugacité en phase liquide peut se calculer en écrivant :

$$f_i^L = P_i^0 \phi_i^0 P_i x_i \gamma_i^L \quad (\text{II.8})$$

Le facteur de Poyning ($P_i(P,T)$) sert à corriger l'effet de la pression P sur la fugacité f_i^L . La valeur de P_i reste généralement voisine de l'unité, ainsi que le montre son expression (II.9) :

$$P_i(P,T) = \exp \frac{v_i^{*,L}(P-P_i^0)}{RT} \quad (\text{II.9})$$

Où $v_i^{*,L}$ représente le volume molaire en phase liquide des constituants purs i , dans les mêmes conditions de température et de pression que le mélange.

Pour la phase vapeur, on écrira :

$$f_i^V = Py_i\phi_i^V \quad (\text{II.10})$$

Cette fugacité est la même en phase liquide ou vapeur puisqu'il y a équilibre entre les deux phases. Le coefficient de fugacité à saturation (ϕ_i^0), est voisin de l'unité si la tension de vapeur est faible.

On obtient donc :

$$P_i^0 \phi_i^0 P_i x_i \gamma_i^L = Py_i \phi_i^V \quad (\text{II.11})$$

La condition d'équilibre fait apparaître un coefficient d'équilibre liquide-vapeur, noté K_i , rapport des fractions molaires en phase liquide et en phase vapeur (II.12) :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^0}{p} \frac{\phi_i^0 P_i}{\phi_i^V} \gamma_i^L \quad (\text{II.12})$$

Il faut noter cependant, que si les tensions de vapeur sont faibles, il en est de même de la pression totale. Dans ces conditions, le coefficient d'équilibre pour les solutions non idéales s'exprime par la relation (II.13):

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^0}{p} \gamma_i^L \quad (\text{II.13})$$

II.3.2 Volatilité relative

Le concept de volatilité relative est utilisé pour caractériser la facilité ou la difficulté de séparation d'un mélange par distillation. La volatilité relative (α_{ij}) caractérise la capacité du constituant i à se transférer en phase vapeur par rapport à la capacité du constituant j , et définit par le rapport des constantes d'équilibres des constituants i et j .

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{\gamma_i P_i^0}{\gamma_j P_j^0} \quad (\text{II.14})$$

Une volatilité relative proche de l'unité signifie que la séparation des deux constituants est susceptible d'être difficile, alors qu'une volatilité relative plus ou moins grande que l'unité signifie que peu de plateaux d'équilibre sont nécessaires pour la séparation. Pour un système binaire, l'équation (II.14) peut être réarrangée pour donner :

$$y_i = \frac{\alpha_{ij}x_i}{1+(\alpha_{ij}-1)x_i} \quad (\text{II.15})$$

A noter qu'une augmentation dans la volatilité relative conduit à un accroissement de la concentration du constituant le plus volatil dans la phase vapeur. Une volatilité relative égale à 1 indique l'existence d'un azéotrope et la séparation n'est plus possible [77].

si $\alpha_{AB} \gg 1$, la distillation de A et de B est très facile à réaliser. Une colonne à distiller de quelques plateaux suffit et A est récupéré au distillat et B au pied.

Alors que, dans la plupart des cas à cause des interactions moléculaires entre les corps purs, les mélanges à distiller se comportent souvent de façon non idéale; soit à cause de la faible volatilité relative des constituants, ou de la présence d'azéotropes.

II.3.3 Mélanges à faible volatilité relative

Lorsque les constituants du mélange ont des volatilités relatives faibles ($\alpha_{AB} < 1,2$) ou très faibles ($1,00 < \alpha_{AB} < 1,05$) la séparation devient difficile, à cause du rapprochement des courbes de bulle et de rosée qui provoque un pincement du diagramme et donc la force motrice de la distillation est très faible (figure II.1). Le pincement peut se produire soit :

- ✓ Sur la totalité de la plage de composition, mélanges à températures d'ébullition voisines (figure II.1(a)) ;
- ✓ Sur une partie des compositions, mélange à pincement (figures II.1(b) et II.1(c)).

Dans tous les cas, le pincement s'accompagne d'une valeur de la volatilité relative qui tend vers l'unité.

Pour réaliser la séparation de ces mélanges par distillation avec une pureté élevée, il faut alors un nombre d'étages et un taux de reflux très élevés, entraînant une recirculation de liquide élevée et donc une grande quantité de chaleur à apporter au rebouilleur.

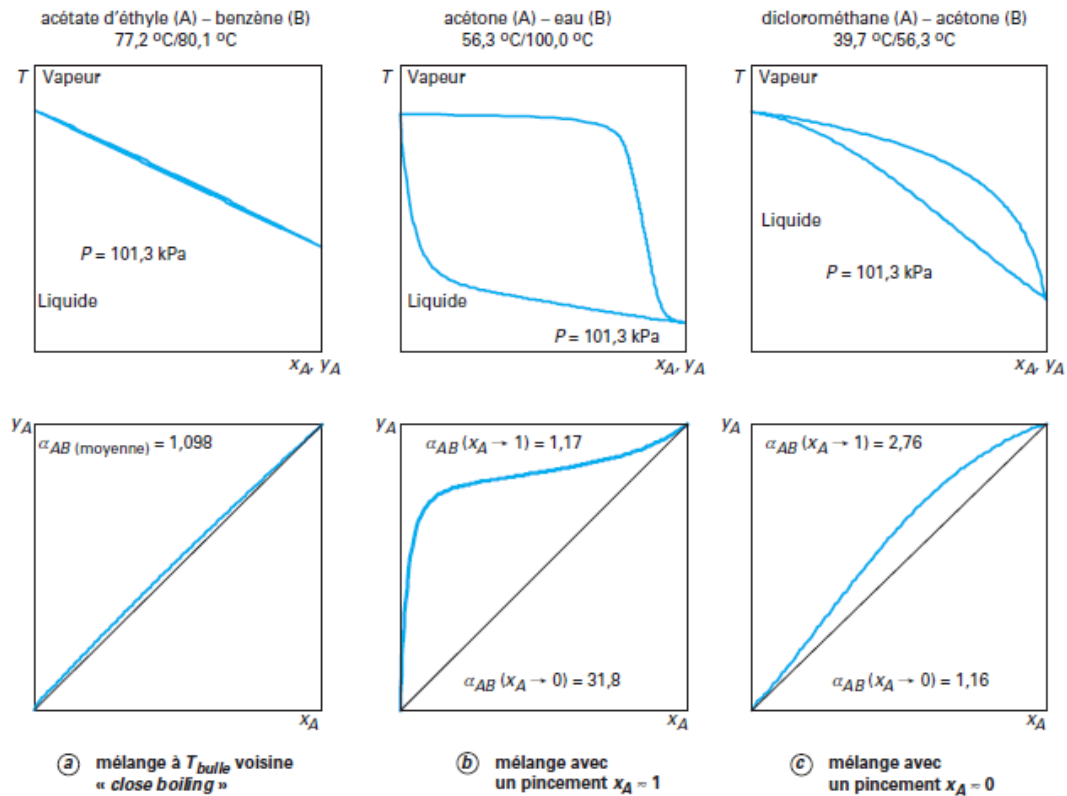


Figure II.1: Équilibres liquide-vapeur homogènes de mélanges binaires A-B zéotropiques difficiles à séparer.

II.3.4 Phénomène d'azéotropie

L'azéotrope désigne un mélange de deux ou plusieurs composants où les compositions de liquide et de la vapeur à l'équilibre sont égales à une pression et une température données. Plus précisément, le mélange bout à une température autre que celle des points d'ébullition des composants purs. Cependant, pour un azéotrope, une variation de la pression change non seulement la température d'ébullition, mais également la composition du mélange, et cela le distingue facilement d'un composant pur.

Le terme azéotropie a été introduit par Wade et Merriman [78] pour désigner les mélanges caractérisés par un minimum ou un maximum de pression de vapeur dans des conditions isothermes, ou, équivalamment, avec un point extrême de la température d'ébullition à pression constante [78-79].

Si à la température d'équilibre le mélange liquide est homogène, l'azéotrope est un homo-azéotrope. Si la phase vapeur coexiste avec deux phases liquides, il s'agit d'un hétéro-azéotrope. Les systèmes qui ne forment pas d'azéotropes sont appelés zéotropiques [79]. Les azéotropes se forment en raison des différences de forces d'attraction intermoléculaires entre

les composants du mélange. Les mélanges non idéaux présentent des écarts positifs ($\gamma_i > 1$) ou négatif ($\gamma_i < 1$) par rapport à la loi de Raoult.

Pour les déviations positives de la loi de Raoult, l'attraction entre molécules identiques est plus forte qu'entre différentes molécules. Cela peut provoquer la formation d'un azéotrope à point d'ébullition minimum (figure II.2(a)). Alors que pour les déviations négatives par rapport à la loi de Raoult, l'attraction entre les différentes molécules est la plus forte, ce qui provoque la formation d'un azéotrope à point d'ébullition maximal ((figure II.2(b)).

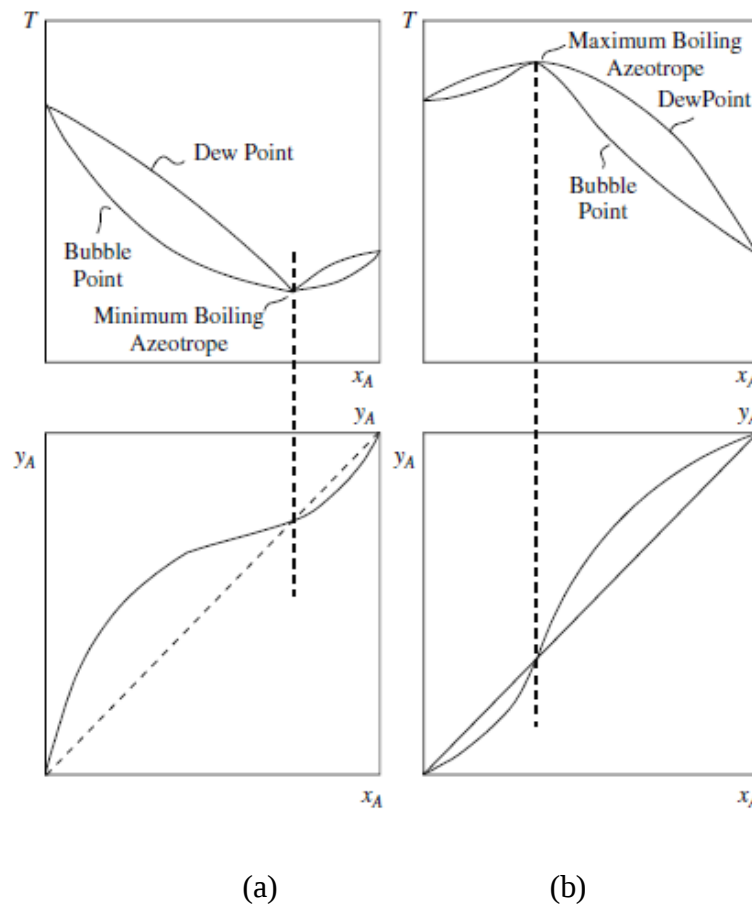


Figure II.2: Représentation des équilibres liquide–vapeur des mélanges binaires azéotropiques à température d’ébullition minimale (a) et à température d’ébullition maximale (b).

II.3.5 Représentation thermodynamique des mélanges non-idéaux

Le calcul des équilibres liquide-vapeur des mélanges non idéaux repose sur le calcul des fugacités en phases liquide et vapeur. Pour le calcul de ces dernières l’une de deux approches de calcul des équilibres entre phases est adoptée, selon la nature des constituants présents, ainsi que les conditions de pression et de température: l’approche symétrique dite Φ -

Φ où une équation d'état doit être disponible pour décrire simultanément et correctement les phases vapeur et liquide, ou l'approche dissymétrique dite $\gamma_i - \Phi$ où la phase vapeur est décrite par une équation d'état tandis qu'un modèle de solution est utilisé pour la phase liquide. Ces modèles sont élaborés afin de tenir compte des non idéalités des mélanges liquides par l'intermédiaire du coefficient d'activité (γ_i), appelés modèles de coefficient d'activité obtenus à partir de modèles représentant l'énergie molaire d'excès de Gibbs G^E . Parmi ces derniers peuvent être cités les modèles de Wilson, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC, ... etc.

Le coefficient d'activité mesure la non-idéalité d'un mélange liquide [81]. Il est donné en fonction de l'expression d'énergie libre d'excès (G^E) comme suit :

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \ i \neq j} \quad (\text{II.16})$$

Il existe deux grandes catégories de modèles: les modèles semi-prédictifs et les modèles prédictifs.

II.3.5.1 Modèles semi-prédictifs

Les modèles semi-prédictifs sont des modèles dans lesquels les paramètres d'interaction binaires nécessitent d'être identifiés à partir de données expérimentales. Il existe plusieurs types de modèles semi-prédictifs. Parmi ces modèles, on trouve des modèles plus complexes comme les modèles *NRTL* et *UNIQUAC*. La force de ce type de modèles est de prendre en compte le concept de composition locale [82].

Le modèle *NRTL* (Non-Random Two Liquids) proposé par Renon et Prausnitz [82] est largement applicable à un grand nombre de systèmes Beneke et al. [83] du fait qu'il repose sur deux concepts importants:

- Le concept de composition locale, qui implique que la composition locale autour d'une molécule i est indépendante de la composition locale autour d'une molécule j différente;
- Le concept de dispersion non aléatoire qui prend en considération que les molécules voisines, les plus proches du centre d'attraction, se répartissent de manière non aléatoire, en fonction des interactions moléculaires.

Le coefficient d'activité peut être calculé par le modèle *NRTL* donné par les équations (II.17) et (II.18).

$$\gamma_i = \exp \left[\frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_l x_l \tau_{lj} G_{lj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \right] \quad (\text{II.17})$$

$$\text{Avec: } \tau_{ij} = a_{ij} + \left(\frac{b_{ij}}{T(K)} \right) \quad \text{et} \quad G_{ij} = \exp(-c_{ij} \tau_{ij}) \quad (\text{II.18})$$

Le modèle *UNIQUAC* (UNiversal QUAsi Chemical) [84] est un autre modèle thermodynamique bien connu, également basé sur le concept de composition locale. Le modèle *UNIQUAC* divise l'équation du coefficient d'activité en deux parties : une partie dite combinatoire, qui prend en considération les différences de la taille et de la forme entre les particules ; et une partie dite résiduelle, qui tient compte des interactions entre les diverses molécules:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{combinatoire}} + \ln \gamma_i^{\text{résiduel}} \quad (\text{II.19})$$

$$\text{Avec : } \ln \gamma_i^{\text{combinatoire}} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + 5 x q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (\text{II.20})$$

Où x_i, θ_i et Φ_i sont respectivement les fractions molaires, surfaciques et volumiques de la molécule i , l_i est un facteur dépendant du volume (r_i) et de la surface (q_i) de Van der Waals de la molécule i . De même θ_i , et Φ_i dépendent de r_i et q_i . Les valeurs de r_i et q_i sont donc indispensables pour l'utilisation du modèle.

La partie résiduelle s'écrit :

$$\ln \gamma_i^{\text{résiduel}} = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \left(\frac{\theta_j \tau_{ji}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right) \right] \quad (\text{II.21})$$

$$\text{Avec : } \tau_{ij} = \exp \left[-\frac{\Delta u_{ij}}{T} \right]$$

Les τ_{ij} sont des paramètres ajustables qui traduisent les interactions entre les molécules i et j en solution.

L'équation *UNIQUAC* a des performances proches de celles de l'équation *NRTL*, mais avec un nombre de paramètres binaires moindre. En général, *NRTL* offre plus de flexibilité dans la description des équilibres de phases que les autres modèles de coefficient d'activité en raison des paramètres supplémentaires de dispersion non aléatoires.

II.3.5.2 Modèles prédictifs

Des modèles dits prédictifs ont été mis au point afin d'évaluer les coefficients d'activité des solutions pour lesquelles peu, voire pas, de données expérimentales sont disponibles. Ces modèles sont liés directement aux contributions des groupes. Dans une méthode de contribution de groupes, une molécule n'est pas considérée comme une entité entière, mais comme une somme de ses groupes fonctionnels. Donc le système étudié n'est plus considéré comme un mélange de composés mais comme un mélange de groupements fonctionnels. Les interactions entre ces groupements doivent alors être connues. Les paramètres d'un grand nombre de groupements ont été déterminés expérimentalement et sont disponibles dans les bases de données telles que : DECHEMA (Chemistry Data Series) [85] et la base DIPPR (Design Institute for Physical Properties) [86].

Le modèle *UNIFAC* (UNiversal Functional Activity Coefficient) [87] est une évolution du modèle *UNIQUAC*. Il appartient à la catégorie des modèles de contribution de groupes. Comme *UNIQUAC*, *UNIFAC* divise le coefficient d'activité en deux parties, combinatoire et résiduelle, et ne nécessite que les paramètres r_i et q_i de la structure des molécules, mais dans la méthode *UNIFAC*, ces paramètres sont calculés par la méthode de contribution de groupes.

Pour la partie combinatoire, il s'agit de la même expression que dans le modèle *UNIQUAC* mais se calcule un peu différemment en utilisant l'approche de contribution de groupes pour les calculs des surfaces et volumes molaires.

La partie résiduelle s'écrit :

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (\text{II.22})$$

Où $v_k^{(i)}$ est le nombre de groupe ou de segment k dans la molécule i , Γ_k le coefficient d'activité résiduel du groupe k et $\Gamma_k^{(i)}$ le coefficient résiduel du groupe k dans une solution ne contenant que des groupements de l'espèce i .

II.4 Diagrammes ternaires des réseaux de courbes de résidu

II.4.1 Représentation des équilibres liquide-vapeur ternaires

La représentation tridimensionnelle des surfaces de bulle $[T_b, p(x)]$ et de rosée $[T_d, p(y)]$ comme indiquée sur la figure II.3(a) est la plus complète mais difficile à exploiter. De son côté, les vecteurs d'équilibre (y', x') à température constante T' sont représentés dans le

triangle des compositions (figure II.3(b)). La facilité de séparation par distillation se traduit par la longueur des vecteurs d'équilibre liquide-vapeur sur le diagramme de la figure II.3(b) et les azéotropes formés sont représentés par des points ($y=x$).

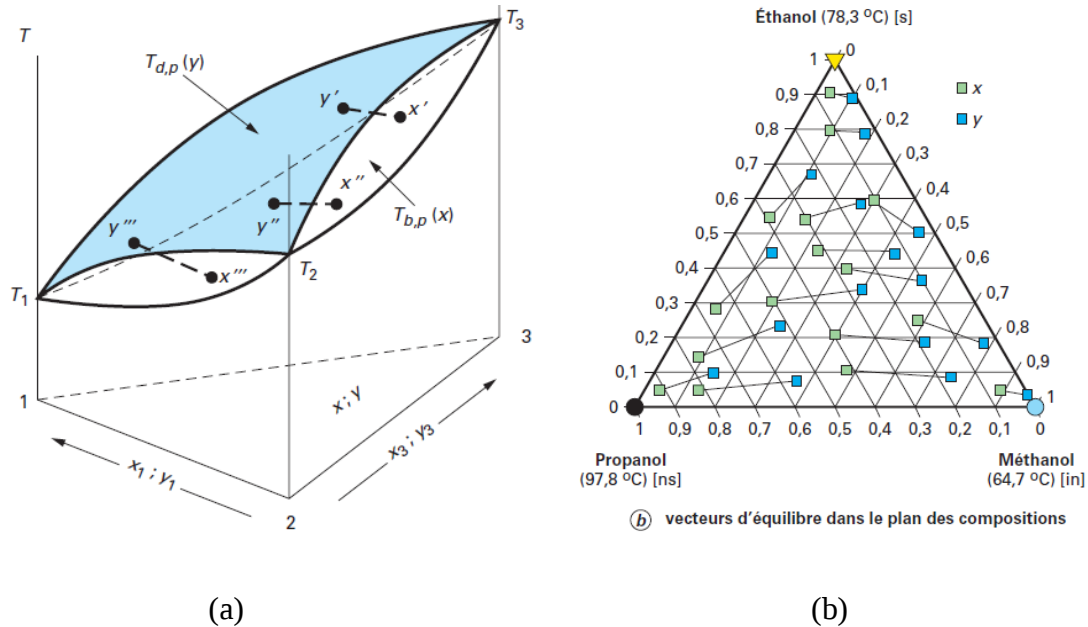


Figure II.3: (a) Diagramme température-composition $T=f(x,y)$ et (b) vecteurs d'équilibre dans le plan des compositions pour un mélange ternaire zéotrope.

II.4.2 Courbe de résidu

La courbe de résidu est un concept essentiel dans l'analyse des procédés de distillation découverte par Doherty et Perkins [88-90]. Une courbe de résidu est le lieu des compositions liquides d'un mélange au sein d'un récipient ouvert et chauffé contenant le mélange, ce qui consiste à effectuer une distillation de Rayleigh (évaporation simple). La courbe de résidu décrit l'évolution de la composition de la phase liquide x en fonction de la force motrice de la distillation qui est la différence entre les compositions liquide x et vapeur y . Elle satisfait l'équation différentielle :

$$\frac{dx}{dt} = x - y \quad (\text{II.22})$$

L'utilité des courbes de résidu en conception de colonnes à distiller [91-96,88], est liée au fait qu'à reflux total, le profil d'évolution des compositions liquides dans une colonne à garnissage est raisonnablement approché par une courbe de résidu.

Le calcul des courbes de résidu consiste à intégrer le système d'équation différentielle algébrique représenté par l'équation (II.22). La stabilité des points singuliers peut être déterminée par la recherche des valeurs propres associées [89,91,96]. Fortement corrélée à l'ordre des températures d'ébullitions, la connaissance de la stabilité des points singuliers permet aussi de tracer les frontières de distillation et donc de déterminer le nombre de régions de distillation basique (régions de distillation continu). Un certain nombre de propriétés topologiques des réseaux de courbes de résidu ou de courbes de distillation peut être énoncé:

- Les points singuliers sont les constituants purs et les azéotropes du système ;
- Les frontières de distillation courent entre les points singuliers à l'intérieur du triangle pour un système ternaire. Ces frontières de distillation sont des courbes ou rectilignes et définissent des régions de distillation ;
- Au sein d'une région de distillation basique, chaque courbe de résidu joint le nœud instable au nœud stable. Le nœud instable (noté $[N^-]$) est le point singulier qui a la température d'ébullition la plus faible, le nœud stable (noté $[N^+]$) celui qui a la température d'ébullition la plus élevée et le point selle (noté $[S]$) a une température d'ébullition intermédiaire (figure II.4) ;
- Le nombre de région de distillation basique est égal au produit de la multiplicité des nœuds stables et instables du système (ex. 1 nœud stable et 2 nœuds instables : $1 \times 2 = 2$ régions ; 3 nœuds stables et 2 nœuds instables : $3 \times 2 = 6$ régions) [96];
- Les frontières de distillation internes qui délimitent les régions de distillation basiques joignent les nœuds stables aux points de selle du système. Elles forment alors des séparatrices stables (figure II.5)[97-98].

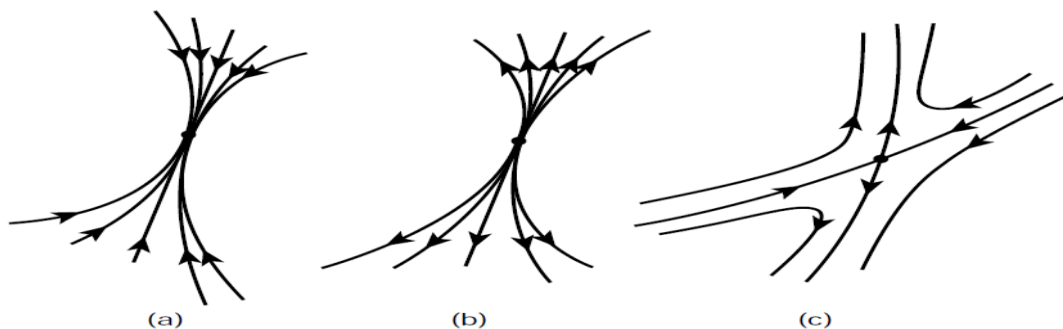


Figure II.4: Représentation topologique de (a) nœud stable (N^+), (b) nœud instable (N^-) et (c) point de selle (S).

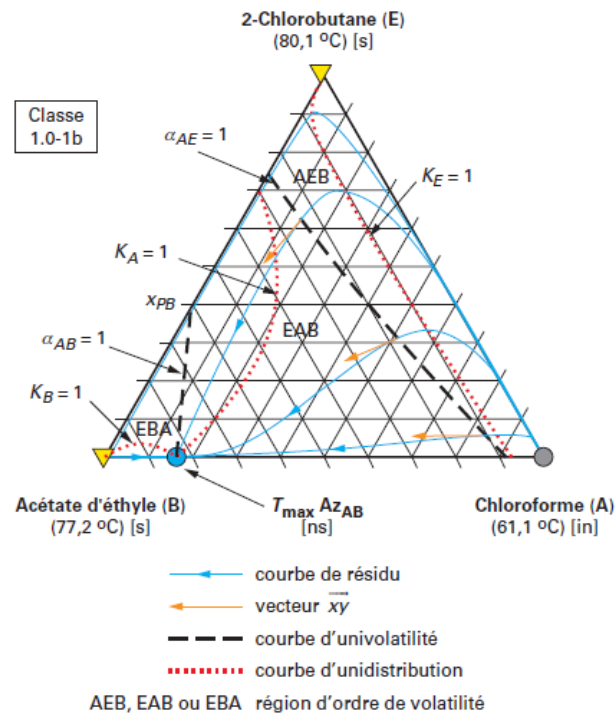


Figure II.5: Réseau de courbes de résidu d'un diagramme de classe 1.0-1b correspondant à un azéotrope à température de bulle maximale.

II.4.3 Classification des courbes de résidu ternaires par Serafimov/Zharov

L'analyse des propriétés topologiques des réseaux de courbes de résidu nous permet de classer tout mélange ternaire. Une telle classification conduit à 125 diagrammes ternaires différents[92,96,99]. Plusieurs classifications parallèles des diagrammes ternaires existent:

- Selon la stabilité et l'existence d'azéotropes (classification de Matsuyama et Nishimura) [92];
- Selon les températures d'ébullition (nomenclature de Peterson publiée dans le Perry ChemicalEngineer'sHandbook) [100];
- Selon les types de régions de distillation basiques (doubles classifications russes de Serafimov et Zharov) [101].

La Classification de Serafimov [101]rassemble les 125 diagrammes en 26 classes présentées dans la figure II.6, sa classification est en fonction du nombre d'azéotropes binaires M et ternaire T topologiquement possibles. Des signes alphanumériques distinguent les cas MT similaires en fonction de l'agencement des nœuds et points de selles et des courbes de résidu(figure II.6).Par sa concision, il est préférable d'utiliser la classification russe de Serafimov.

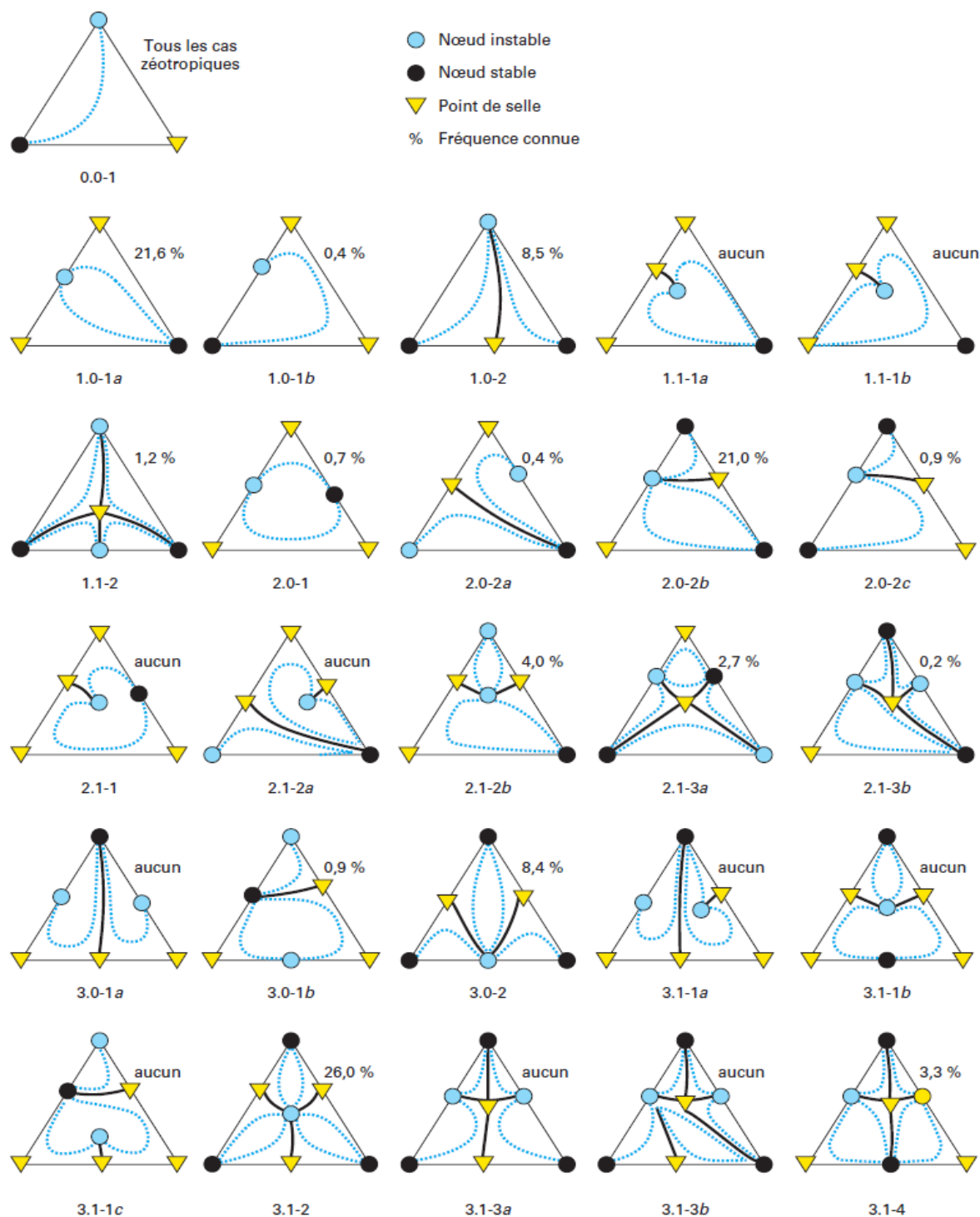


Figure II.6: Classification de Serafimov des réseaux de courbes de résidu [96,99].

II.5 Choix du procédé de distillation selon le type de mélange à séparer

La séparation des mélanges azéotropiques est impossible en utilisant la distillation conventionnelle continue ou discontinue. Lorsque les constituants forment un azéotrope à minimum de température, le produit séparé en tête est proche de la composition

azéotropique. Quand les constituants forment un azéotrope à maximum de température, le produit séparé en pied est proche de la composition azéotropique.

Pour séparer ces types de mélange, la volatilité relative des constituants doit être modifiée de telle sorte à pouvoir obtenir les corps purs. Dans la plupart des cas, les mélanges azéotropiques nécessitent des méthodes spéciales pour faciliter leur séparation. Ces méthodes utilisent un agent de séparation de masse autre que l'énergie qui provoque ou améliore un transfert de masse sélectif des composants formant un azéotrope. Parmi ces procédés on cite : distillation extractive, azéotropiques et l'extraction liquide-liquide. La distillation par balancement de pression est utilisée si l'azéotrope est sensible à la pression. La figure II.7 présente les différents procédés envisageables pour séparer un mélange binaire A-B zéotropique, azéotropique ou à faible volatilité relative.

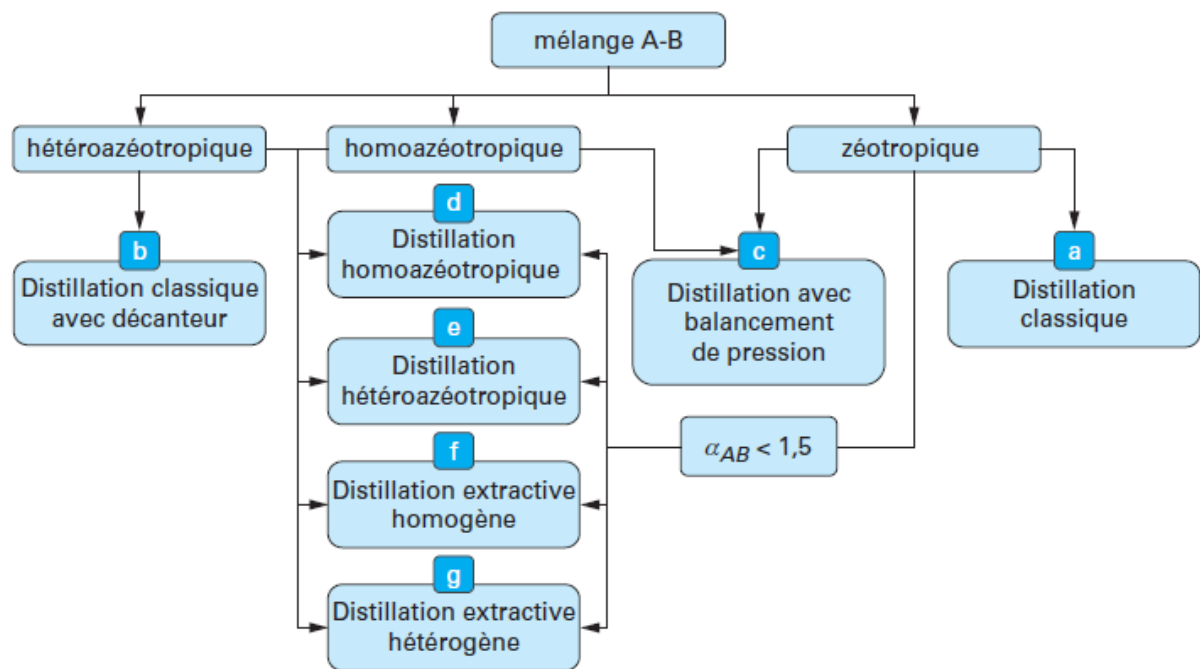


Figure II.7: Procédés de distillation pour la séparation des mélanges binaires.

- La distillation avec balancement de pression peut être utilisée lorsque la composition de l'azéotrope varie avec la pression ;
- La distillation azéotropique homogène où un entraîneur totalement miscible est ajouté dès le départ avec le mélange initial à séparer. Le tiers corps ajouté forme un ou plusieurs homo-azéotropes binaires ou ternaire avec les constituants du mélange à séparer.

- La distillation azéotrope hétérogène où un entraîneur partiellement miscible avec les constituants du mélange initial est ajouté dès le départ avec le mélange à séparer. Le solvant ajouté forme un hétéro-azéotrope binaire ou ternaire.
- La distillation extractive homogène où un entraîneur E totalement miscible est ajouté à la colonne à une autre position que l'alimentation, provoquant l'apparition d'une section extractive.

III.5.1 Procédés de distillation extractive

La distillation extractive [103-108] est une technique appropriée pour séparer les mélanges azéotropiques et à faible volatilité relative dans les industries pharmaceutique et chimique. Étant donné un mélange azéotrope A-B, un entraîneur E est ajouté pour interagir sélectivement avec les composants d'origine et modifier leur volatilité relative, améliorant ainsi la séparation d'origine. En règle générale, un entraîneur lourd F_E est alimenté au-dessus de l'alimentation principale F (Figure II.8). Cette condition garantit une concentration élevée de l'entraîneur dans la section extractive. Le courant riche en solvant est envoyé vers la colonne de régénération pour être recyclé. Les principaux paramètres opératoires de la colonne de distillation extractive sont le taux de solvant (F_E/F) et le taux de reflux (R).

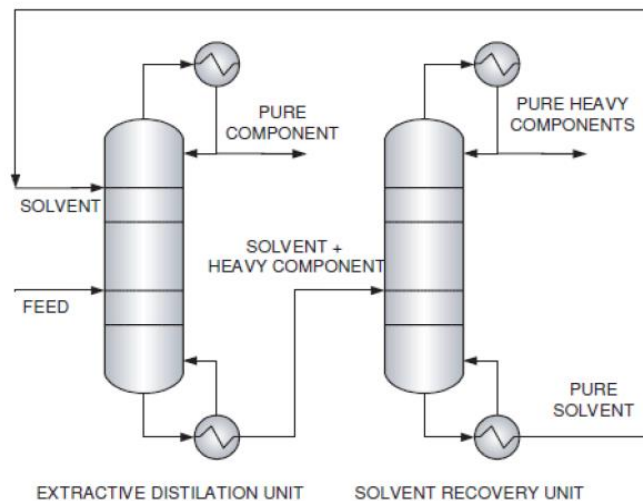


Figure II.8: Schéma du procédé de distillation extractive conventionnel.

En ajoutant un solvant pour interagir avec les composants à séparer, les coefficients d'activité sont modifiés de telle sorte que la volatilité relative (α_{ij}) est augmentée. Le solvant n'affecte que le rapport des coefficients d'activité $\left(\frac{\gamma_i}{\gamma_j}\right)$. En présence de solvant (E), ce rapport est appelé sélectivité :

$$S = \frac{\alpha_{ij}}{\alpha_{ij}^E} = \left(\frac{y_i}{y_j} \right)_E \quad (\text{II.23})$$

L'effet d'un entraîneur sur la volatilité relative dépend des interactions entre l'entraîneur et chaque constituant du mélange initial : des molécules différentes s'attirent ou se repoussent plus ou moins selon plusieurs facteurs (taille et conformation des molécules, distribution électronique, distance intermoléculaire, formation de liaisons hydrogène, ...). La volatilité relative (α_{AB}) sera éloignée de 1 si l'entraîneur interagit fortement avec le constituant de température d'ébullition basse (A) et faiblement avec le constituant lourd (B). L'entraîneur doit présenter une déviation positive de la loi de Raoult sans formation d'azéotrope avec A et pas ou peu de déviation avec B.

Cela se traduit par la disparition de l'azéotrope (figure II.9) au fur et à mesure que les interactions entraîneur – A supplantent celles entre A et B responsables de l'azéotrope AB.

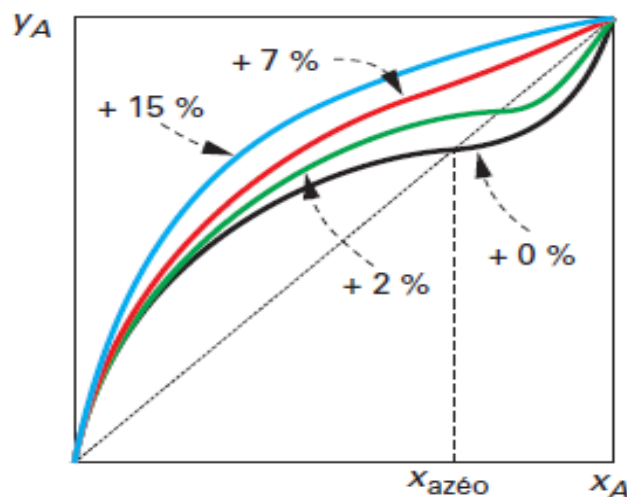


Figure II.9: Modification de la volatilité relative pour différents ajouts d'entraîneur.

II.5.2 Distillation par balancement de pression

La distillation à pression alternée est basée sur la variation des compositions azéotropiques sous différentes pressions [109-112]. La séparation efficace d'un mélange azéotrope binaire est réalisée à l'aide de deux colonnes fonctionnant à deux pressions différentes, qui sont déterminées par la variation de la composition de l'azéotrope en fonction de la pression. Deux produits de haute pureté sont obtenus en haut des deux colonnes pour le mélange formant un azéotrope à température de bulle maximale (ou en bas dans le cas du mélange azéotrope à point d'ébullition minimal), et le produit de fond (ou de tête) de la deuxième colonne est recyclé vers la première colonne (figure II.10 (a)). La séparation des

mélanges azéotropiques par distillation avec balancement de pression a été proposé par Lewis pour la première fois. Si l'azéotrope disparaît (figure II.10 (b)), une colonne de distillation classique suffit.

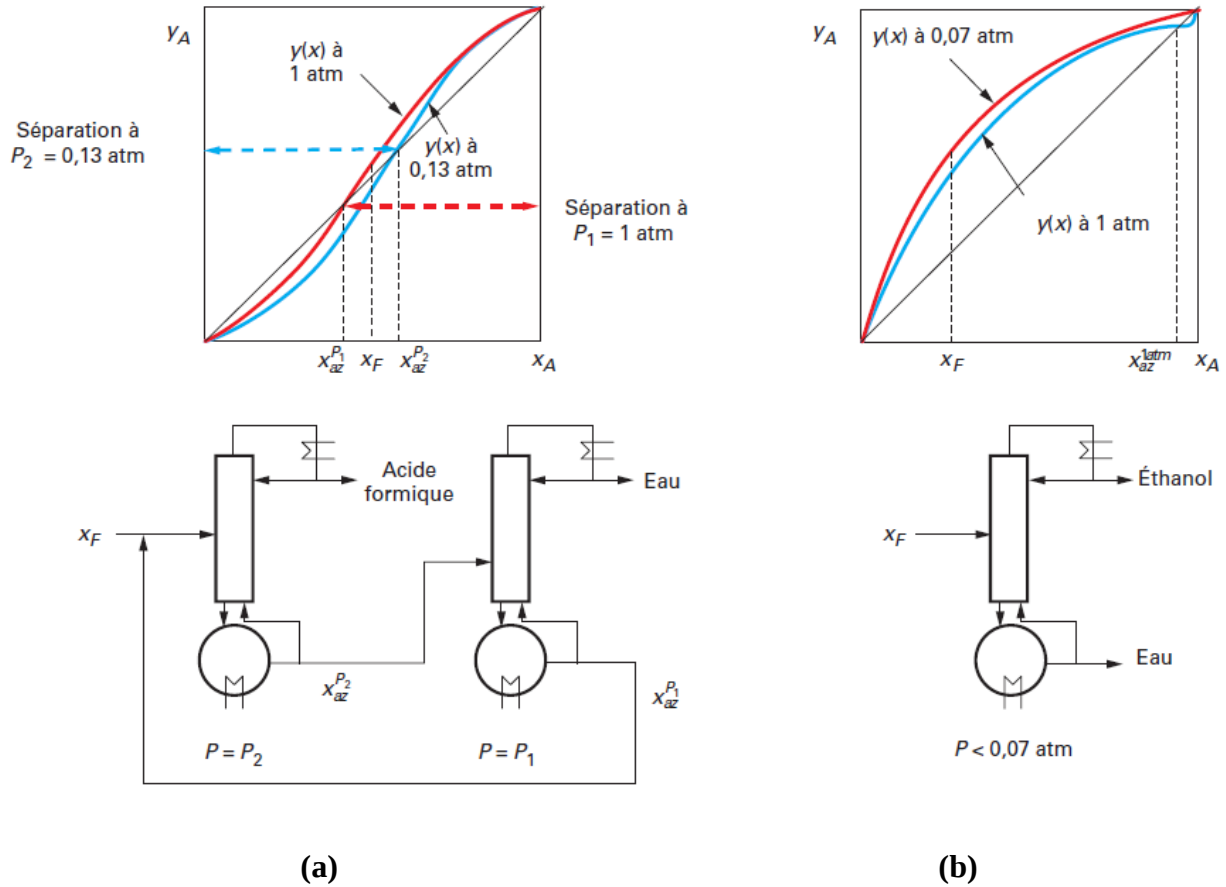


Figure II.10: Effet de la pression sur la composition azéotrope et les procédés associés:
(a) Balancement de pression, (b) Disparition de l'azéotrope avec la pression.

Le procédé de distillation par balancement de pression (PSD) a été suggéré par plusieurs auteurs pour séparer les mélanges azéotropiques. Le tableau II.1 résume quelques travaux qui ont étudié des cas d'application de la distillation par balancement de pression.

Tableau II.1: Récapitulatif de quelques travaux portant sur l'application du procédé de distillation par balancement de pression.

Référence	Système étudié	Objectifs et résultats obtenus
Phimister et Seider (2000)[113]	Tétrahydrofurane-eau	Séparation de mélange azéotropique à température de bulle minimale tétrahydrofurane-eau par le procédé PSD semi-continu. Les deux produits tétrahydrofurane et eau sont obtenus avec pureté élevée.
Luyben (2008) [114]	Acétone-méthanol	Simulation en régime permanent du procédé PSD pour la séparation du système acétone-méthanol à température d'ébullition minimale. Il a été constaté que la distillation extractive est plus appropriée que la distillation sous pression en terme de coût total de procédé.
Liadosa et al.(2011) [115]	Ether di-n-propylique-alcool n-propylique	Etude par simulation et optimisation économique de la séparation du mélange azéotropique éther di-n-propylique-alcool n-propylique par distillation extractive et par distillation à pression alternée.
Wang et al. (2012) [116]	méthylal-méthanol	Etude comparative des procédés de séparation du mélange méthylal-méthanol par distillation extractive et par le procédé PSD a été réalisée. Il a été montré que les deux procédés sont concurrents.
Wei(2013) [117]	Carbonate de diméthyle-méthanol	Etude de la séparation du carbonate de diméthyle-méthanol en utilisant la distillation par balancement de pression. Il a été montré que le procédé PSD est plus

		avantageux.
Luyben (2013) [112]	Acétone-chloroforme	Simulation du procédé PSD pour la séparation du mélange acétone-chloroforme formant un azéotrope à température d'ébullition maximale. Il a été constaté que la distillation extractive est plus appropriée que la distillation par balancement de pression en terme de coût total de procédé.
Hosgor et al. (2014) [118]	méthanol-chloroforme	Etude comparative de séparation du mélange méthanol-chloroforme par distillation extractive et par PSD basée sur le cout total annuel. Les résultats ont montré que le procédé PSD est économiquement plus avantageux.
Li et al. (2019a) [119]	Tetrahydrofurane- méthanol-eau	Etude de faisabilité de procédé PSD pour la séparation du système ternaire tetrahydrofurane-méthanol-eau par analyse de courbes de résidu et optimisation du coût total de procédé.
Li et al. (2019b) [120]	Ethanol-acétonitrile	Optimisation du coût total annuel du procédé PSD thermiquement intégré pour la séparation du système éthanol-acétonitrile. Les résultats ont montré que le cout total de procédé peut être réduit de près de 63% par rapport au procédé PSD conventionnel.
Chaniago et al. (2019) [121]	Propylène glycol – mono-méthyl éther acétate	Etude de la production industriel du propylène glycol et le mono-méthyl éther acétate en utilisant le procédé de distillation réactive par balancement de pression. Les résultats ont montré que ce procédé permet

		de réduire l'énergie totale consommée comparé au procédé conventionnel.
Shi et al. (2020) [122]	Systèmes azéotropes	Etude de faisabilité de la récupération de l'énergie par le procédé PSD avec re-compression de la vapeur. Il a été montré que le coût de production annuelle peut être nettement minimisé par cette récupération de l'énergie par rapport au procédé conventionnel.

II.6 Présentation du modèle rigoureux de la colonne de distillation

Le modèle mathématique de l'étage équilibré (figure II.11) utilisé pour la simulation rigoureuse de la colonne de distillation nécessite la résolution, sur tous les étages de la colonne, les équations de bilan matière (M), bilan enthalpique (H), les équations d'équilibre et de sommation (S). La résolution de cet ensemble d'équations constitue la base des méthodes rigoureuses qui ont été développées pour le calcul des colonnes de distillation. Ces équations sont connues sous l'acronyme MESH :

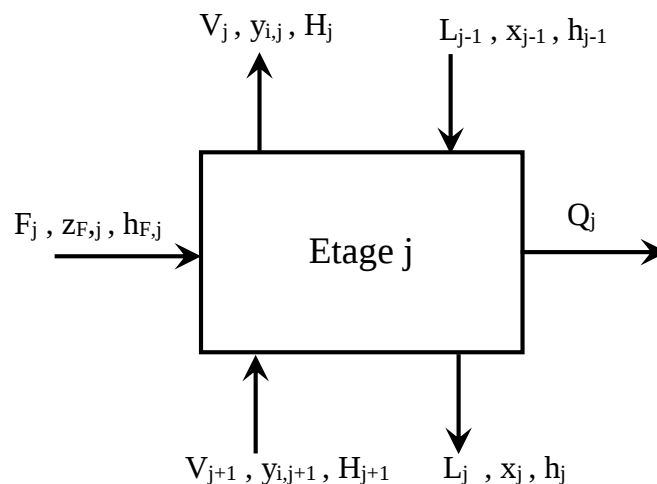


Figure II.11: Modèle de l'étage équilibré de colonne de distillation.

Le bilan matière sur l'étage j par rapport au composé i s'écrit:

$$L_{j-1} x_{i,j-1} + V_{j+1} y_{i,j+1} + F_j z_{i,j} - L_j x_{i,j} - V_j y_{i,j} = 0 \quad (\text{II.24})$$

Pour alléger les expressions, on ignore l'indice i dans l'écriture des équations:

$$L_{j-1}x_{j-1} + V_{j+1}y_{j+1} + F_jz_j - L_jx_j - V_jy_j = 0 \quad (\text{II.25})$$

Le bilan thermique sur l'étage j s'écrit :

$$L_{j-1}h_{j-1} + V_{j+1}H_{j+1} + F_jh_{F,j} - L_jh_j - V_jH_j - Q_j = 0 \quad (\text{II.26})$$

Les relations d'équilibre liquide-vapeur nous donnent:

$$y_j = K_jx_j \quad \text{et} \quad y_{j+1} = K_{j+1}x_{j+1} \quad (\text{II.27})$$

Les équations de sommation : $\sum_{i=1}^C x_i = 1$ et $\sum_{i=1}^C y_i = 1$ (II.28)

On appelle l_j et v_j les débits molaires du composé i sortant de l'étage j . Par définition:

$$x_j = \frac{l_j}{L_j} \quad \text{et} \quad x_{j+1} = \frac{l_{j+1}}{L_{j+1}} \quad (\text{II.29})$$

Et en remplaçant (II.29) et (II.31) dans (II.27) on obtient :

$$-l_{j-1} + \left(1 + \frac{V_jK_j}{L_j}\right)l_j + \left(-\frac{V_{j+1}K_{j+1}}{L_{j+1}}\right)l_{j+1} = F_jz_j \quad (\text{II.30})$$

On peut écrire (II.32) sous la forme :

$$A_jl_{j-1} + B_jl_j + C_jl_{j+1} = D_j \quad (\text{II.31})$$

avec :

$$A_j = -1, B_j = 1 + \frac{V_jK_j}{L_j}, C_j = -\frac{V_{j+1}K_{j+1}}{L_{j+1}}, D_j = F_jz_j \quad (\text{II.32})$$

Les équations. (II.32) et (II.33) sont valables pour $2 \leq j \leq \text{Net}$ pour les C composés. S'il n'y a pas d'alimentation alors $F_j = D_j = 0$

Pour le condenseur total, le bilan matière s'écrit simplement :

$$L_1x_1 + Dx_D - V_2y_2 = F_1z_1 \quad (\text{II.33})$$

Pour le rebouilleur, le bilan s'écrit :

$$-L_{N-1}x_{N-1} + Bx_B + V_Ny_N = F_Nz_N \quad (\text{II.34})$$

Pour chaque composé, les équations de bilans de matières peuvent s'écrire sous la forme matricielle et la résolution de ce système d'équation linéaire se fait par des méthodes efficaces de résolution de systèmes algébriques telles que :

- Méthode de Newton-Raphson avec contrôle du pas;
- Matrice Jacobienne évaluée en partie numériquement (dérivées des fonctions thermodynamiques jacobienne) ;
- Matrice Jacobienne creuse.

Si les coefficients A_j, B_j, C_j, D_j sont connus, alors l'équation (II.31) permet le calcul des débits molaires de chaque composé i . La procédure de résolution est décrite sur l'algorithme présenté dans la figure II.14.

Pour mettre au point une opération aussi complexe, des outils de calcul par simulation sont utilisés. Ils permettant d'analyser le comportement d'un système avant de compléter et d'optimiser son fonctionnement, en testant différentes solutions et différentes conditions opératoires.

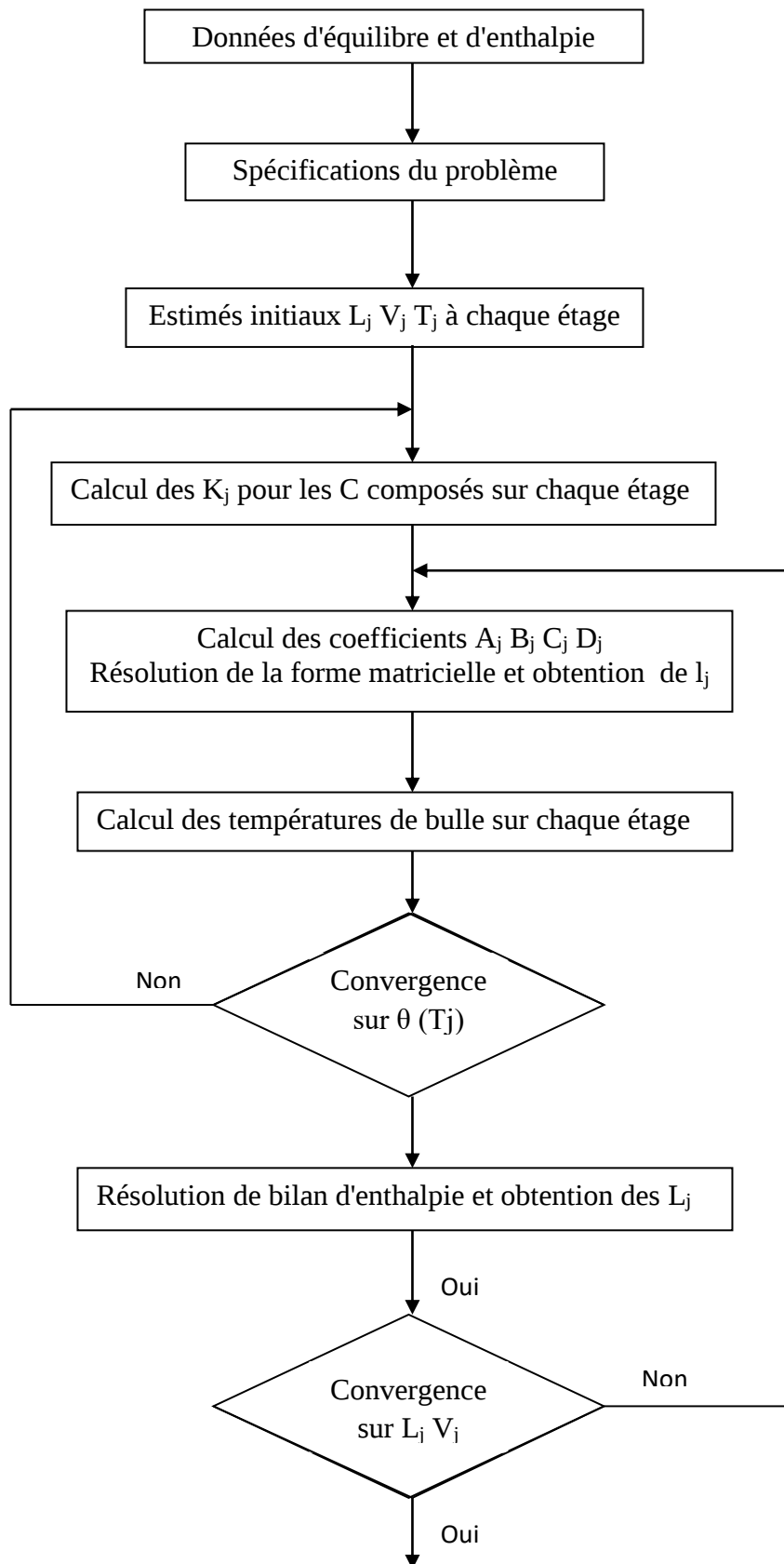


Figure II.12: Algorithme de résolution de modèle de la colonne de distillation.

II.7 Conclusion

Ce chapitre expose quelques rappels thermodynamiques sur les équilibres liquide-vapeur et leurs représentations graphiques. Ces concepts sont le fondement des méthodes de conception des colonnes de distillation.

La distillation par balancement de pression est utilisée pour la séparation des mélanges non idéaux où l'azéotrope est sensible à la pression. Dans ce procédé, la pression de fonctionnement des colonnes de distillation et le taux de reflux sont déterminant pour une bonne séparation. La distillation extractive est réservée pour la séparation des mélanges non idéaux nécessitant le plus souvent l'ajout d'un entraîneur afin d'accroître la force motrice de la séparation.

CHAPITRE III:

Séparation des mélanges binaires azéotropiques acides carboxyliques - eau

III.1 Introduction

La séparation des mélanges binaires constitués d'eau et d'acides carboxyliques en deux constituants purs par le procédé de distillation par balancement de pression et par distillation extractive a été étudiée en utilisant les outils de simulation de procédés Aspen plus V.10 et Prosim plus 3. Les deux systèmes étudiés acide formique – eau et acide propionique – eau forment des azéotropes à température d'ébullition maximale qui sont sensibles à la température. La conception de procédé de séparation a été réalisée en déterminant les paramètres clés des colonnes de distillation tels que : le rendement en produits, le nombre d'étages (N_T), le taux de reflux (R) et l'énergie consommée (Q_B). L'étude de conception de procédé de distillation par balancement de pression du système acide formique - eau est réalisé en exploitant la caractéristique de la sensibilité de l'azéotrope formé lors de la distillation de ce mélange à cette pression.

III.2 Séparation du mélange binaire azéotropique acide formique-eau

III.2.1 Procédé de distillation par balancement de pression

III.2.1.1 Analyse de l'équilibre liquide-vapeur (VLE) du mélange azéotropique acide formique-eau

L'analyse de l'équilibre liquide-vapeur (VLE) du mélange azéotropique acide formique-eau à une pression donnée a d'abord été effectuée pour examiner si la composition de l'azéotrope est sensible au changement de pression. Plusieurs données expérimentales sur l'équilibre liquide-vapeur pour l'acide formique-eau sont rapportées dans la base de données DECHEMA, qui sont mesurées à différentes pressions variant entre 1,961 [85] bar et 0,065 bar [26] (voir Annexe A). D'après les données expérimentales fournies dans la base de données DECHEMA, l'azéotrope acide formique-eau change sa composition à 41,8 % molaire en acide formique et sa température à 42,3°C à une basse pression de 0,065 bar. Cependant, à une pression de 1,961 bar, la composition azéotropique se modifie pour atteindre 67 % en moles d'acide formique et la température à 128,3°C. Les données expérimentales VLE [85] du système acide formique-eau à différentes pressions sont illustrées sur la figure III.1. Cette figure montre que les changements de pression modifient considérablement la composition de l'azéotrope.

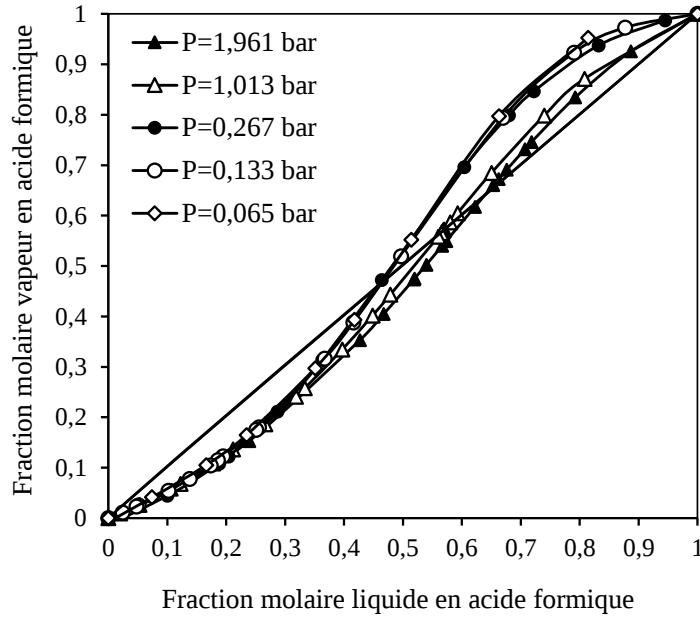


Figure III.1: Données expérimentales de l'équilibre liquide-vapeur du mélange acide formique-eau à différentes pressions [85].

Les paramètres d'interaction binaires du modèle UNIQUAC ont été obtenus par régression en minimisant la fonction objective de la déviation moyenne quadratique (équation (III.1)). La régression de ces paramètres binaires à partir des données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur [85] a été réalisée en utilisant l'outil Simulis Thermodynamic.

$$RMS = \frac{1}{n} \left(\sum \left(\frac{T_{exp} - T_{cal}}{T_{exp}} \right)^2 + \sum (y_{exp} - y_{cal})^2 \right) \quad (III.1)$$

Les paramètres d'interaction binaires ajustés ainsi que les erreurs quadratiques moyennes (RMS) entre les données expérimentales et les données calculées à différentes pressions variant entre 1,961 bar et 0,065 bar sont apportés dans le tableau III.1.

Tableau III.1: Paramètres d'interaction binaires du modèle UNIQUAC pour le mélange acide formique (1) -eau (2) à différentes pressions.

P (bar)	A_{12}	A_{21}	RMS (%)
1,961	-528,292	-11,737	0,0755
1,013	-368,524	-256,428	0,0123
0,267	-440,992	-291,394	0,0324
0,133	-580,498	-134,961	0,0289
0,065	-579,650	-170,320	0,1383

Les équilibres liquide-vapeur calculés à différentes pressions entre 1,961 et 0,065 par le modèle UNIQUAC montrent que les écarts entre les compositions azéotropiques expérimentales [85] et calculées sont faibles. Et donc, les paramètres binaires ajustés du modèle UNIQUAC peuvent prédire avec précision le comportement azéotropique du système acide-eau formique dans la plage de pression étudiée.

L'évaluation thermodynamique du comportement de l'azéotrope montre que la composition de l'azéotrope est sensible à la pression. Dans la plage de pression comprise entre 1,961 et 0,065 bar, les valeurs expérimentales et calculées de la composition azéotropique sont très proches (figure III.2).

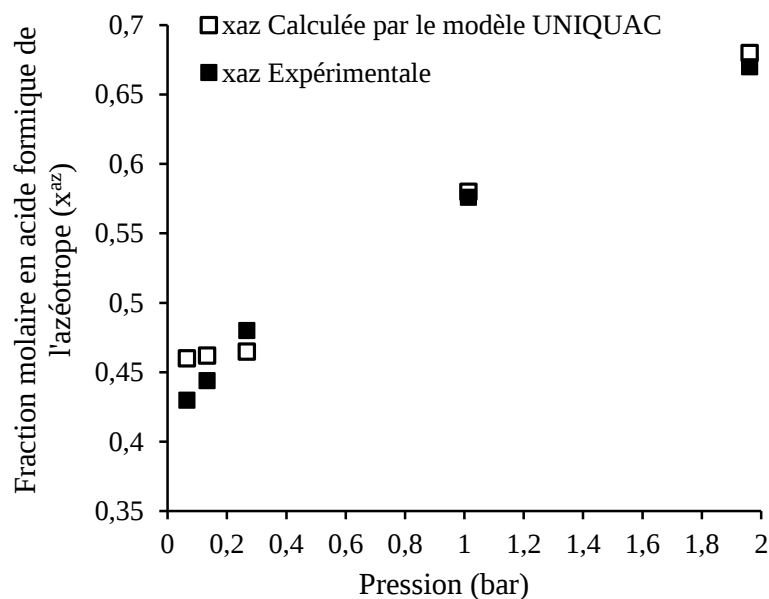


Figure III.2: Variation de la composition de l'azéotrope acide formique-eau en fonction de la pression.

D'après la figure III.2, on constate que les écarts entre les compositions de vapeur expérimentales et calculées (y_{az}) deviennent trop faibles pour les pressions allant de 0,267 bar à 1,961 bar. La figure III.3 illustre clairement ces écarts entre les équilibres vapeur-liquide expérimentaux et calculés pour les pressions de 0,267 bar et 1,961 bar.

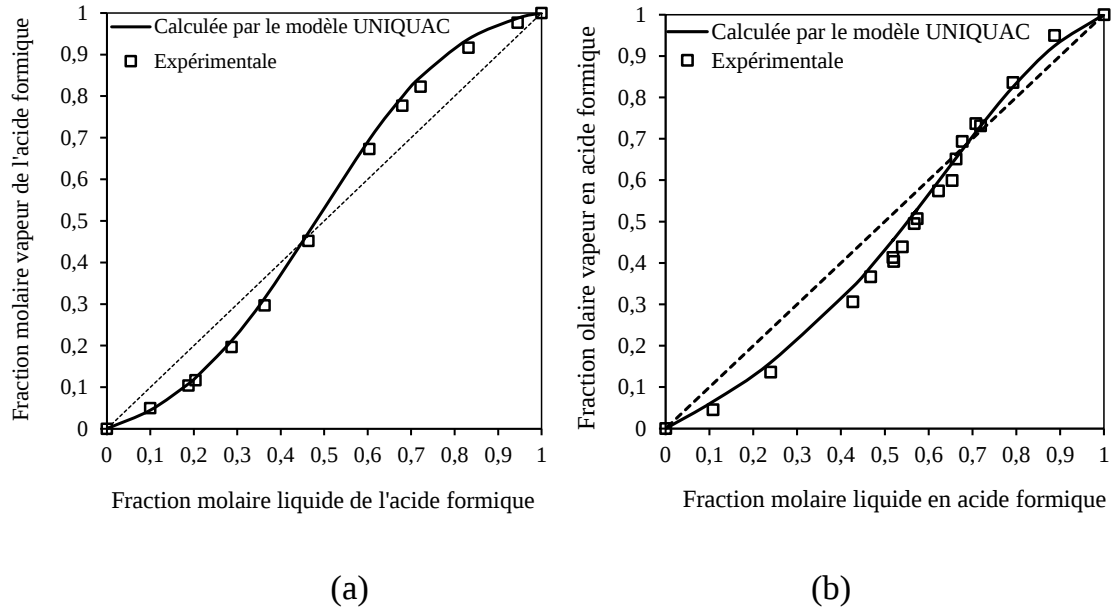


Figure III.3:Diagrammes de phase d'équilibre liquide-vapeur expérimentaux et calculés du mélange acide formique-eau à la pression de 0,267 bar (a) et 1,961 bar (b).

Les courbes d'équilibre liquide-vapeur calculées sont en bon accord avec les données expérimentales suite aux faibles déviations des fractions molaires calculées en phase vapeur de l'acide formique.

III.2.1.2 Description du procédé de distillation par balancement de pression du mélange acide formique – eau

La séparation du mélange acide formique-eau au moyen du procédé de distillation par balancement de pression (PSD) nécessite deux colonnes de distillation fonctionnant à des pressions différentes P_1 (colonne HPC) et P_2 (colonne LPC), où les composants purs l'eau et l'acide formique sont récupérés dans les distillats (D_1) et (D_2) des première et deuxième colonnes respectivement avec une pureté élevée de 99,9 % en moles. Comme le mélange acide formique-eau forme un azéotrope à point d'ébullition maximal, les produits principaux sont récupérés dans le distillat. Cependant, le produit de fond de la deuxième colonne dont la composition est proche de celle de l'azéotrope à une pression de fonctionnement donnée est recyclé vers la première colonne (figure III.4).

Des essais de calculs par simulation du procédé de distillation par balancement de pression ont été effectués pour différents ensembles de pression de fonctionnement en exploitant le simulateur Prosim Plus V.3 afin d'étudier les performances du procédé.

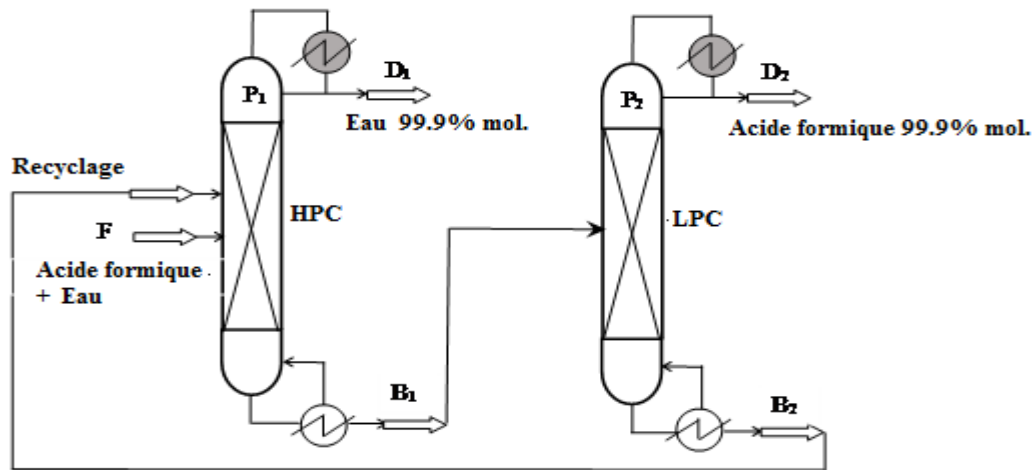


Figure III.4: Schéma du procédé de distillation par balancement de pression pour la séparation du mélange azéotrope acide formique-eau à point d'ébullition maximal.

Les hypothèses admises pour cette séparation sont les suivantes :

- ✓ Le nombre d'étages théoriques a été limité à 60 afin de maintenir les coûts d'investissements raisonnables.
- ✓ La pureté de l'acide formique à récupérer doit être au moins égale à 99,9% molaire pour qu'il puisse être commercialisable.
- ✓ Le débit molaire de l'alimentation de la première colonne est fixé à 100 kmole/h.

Quatre cas de composition de l'alimentation initiale où l'eau est présente en forte concentration avec l'acide formique ont été étudiés. L'alimentation en mélange initial est supposée à son point de bulle. Les conditions de l'alimentation du procédé de distillation par balancement de pression sont données dans le tableau III.2.

Tableau III.2: Conditions d'alimentation de la première colonne du procédé PSD de distillation par balancement de pression pour la séparation du mélange acide formique-eau.

Spécifications de l'alimentation		Cas1	Cas 2	Cas 3	Cas 4
Composition (%mol.)	Eau	50	60	70	80
	Acide formique	50	40	30	20
Débit molaire, F (kmole/h)		100			
Température de l'alimentation		Température de bulle			
Pression (bar)		1,961			

III.2.1.3 Etude de sensibilité des paramètres de fonctionnement de la première colonne du procédé PSD du mélange acide formique- eau

Le procédé PSD est basé sur la sensibilité de l'azéotrope à la pression. L'effet de la pression sur la composition azéotrope et la température de l'azéotrope binaire acide formique-eau est illustré sur la figure III.5. La figure montre clairement que la fraction molaire de l'eau change de manière significative avec la pression, ce qui rend possible la séparation de l'azéotrope par le procédé PSD.

Les essais de simulation du procédé PSD ont été réalisés pour atteindre une haute pureté de 99,9 % molaire pour l'eau et l'acide formique récupérés comme produits distillat dans les colonnes HPC et LPC. Cependant, la composition des produits de fond de chaque colonne est proche de la composition azéotrope à la pression de fonctionnement de chaque colonne.

Le choix de la pression de fonctionnement de la première colonne de distillation dépend de la composition initiale de l'alimentation. Pour un mélange concentré en eau, il est plus avantageux de faire fonctionner la première colonne à une pression supérieure à la pression atmosphérique ($P_1 = 1,961$ bar) pour récupérer l'eau comme premier produit dans le distillat (D_1). Cependant, le produit de fond (B_1) alimente la deuxième colonne fonctionnant à une pression inférieure à la pression atmosphérique ($P_2 = 0,267$ bar) pour assurer la séparation de l'acide formique dans le distillat (D_2), puisque le point azéotrope se déplace lorsque la pression change (figure III.5).

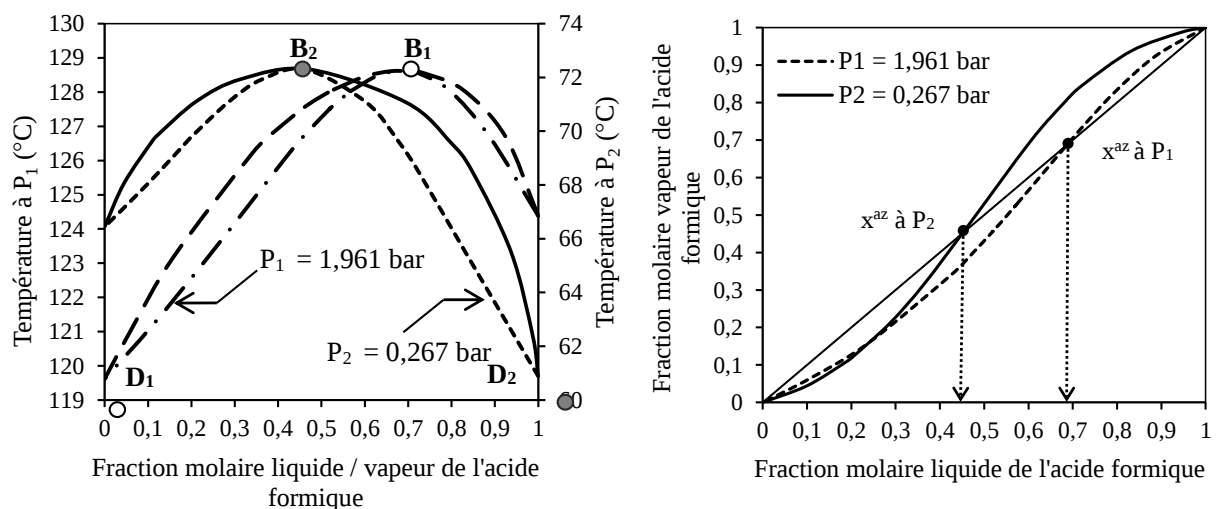


Figure III.5: Effet de la pression sur l'azéotrope acide formique-eau à température de bulle maximale.

Pour le choix de la pression de la colonne haute pression (HPC), il faut tenir compte du coût du fluide de chauffage utilisé dans le rebouilleur de la colonne. Ici, la température du fond est de 128,6°C à la pression de 1,961 bar, ce qui permet d'utiliser de la vapeur à basse pression.

Pour les différentes compositions du mélange initial contenant plus de 50% en mole d'eau étudiées (tableau III.2), la pression de fonctionnement de la première colonne (HPC) a été fixée à 1,961 bar, ce qui permet de récupérer l'eau comme distillat avec une pureté et un taux de récupération élevés (figure III.5). L'acide formique peut être séparé dans la seconde colonne à basse pression (LPC), la pression de fonctionnement de cette colonne a été modifiée entre 0,267 et 0,065 bar pour définir la pression optimale.

L'analyse de sensibilité des paramètres de fonctionnement de la première colonne fonctionnant à la pression $P_1=1,961$ bar a été effectuée pour définir les meilleurs paramètres de fonctionnement, pour cela les effets du nombre d'étages théoriques et du taux de reflux ont été examinés.

a. Effet du nombre d'étages de la colonne et du taux de reflux sur la pureté de l'eau dans le distillat

Pour déterminer les valeurs optimales du taux de reflux et du nombre d'étages total (N_{T1}) de la colonne pour différentes compositions de mélange d'alimentation, les effets de ces paramètres sur la pureté de l'eau dans le distillat ont été évalués pour atteindre une pureté élevée de 99,9 % en moles dans le distillat. Les résultats de la simulation sont présentés sur la figure III.6.

La figure III.6 montre que la fraction molaire de l'eau dans le distillat augmente avec l'augmentation du taux de reflux pour un nombre d'étages total fixé. Ainsi, pour un nombre d'étages élevé, le taux de reflux diminue de manière significative. Comme montré sur les figures III.6(a) - 6(d), dans le cas d'un mélange d'alimentation riche en eau, la séparation est plus facile et nécessite un taux de reflux moins élevé; alors que cela devient plus difficile lorsque la fraction molaire de l'eau dans le mélange d'alimentation est réduite à 50 % molaire pour le même nombre d'étages. Une pureté supérieure à 99,9 % en moles d'eau peut être atteinte pour un mélange contenant 80 % en moles d'eau avec un taux de reflux d'environ 2,5 fois inférieur à celui requis pour la séparation du mélange contenant 50 % en moles d'eau dans une colonne à 50 étages.

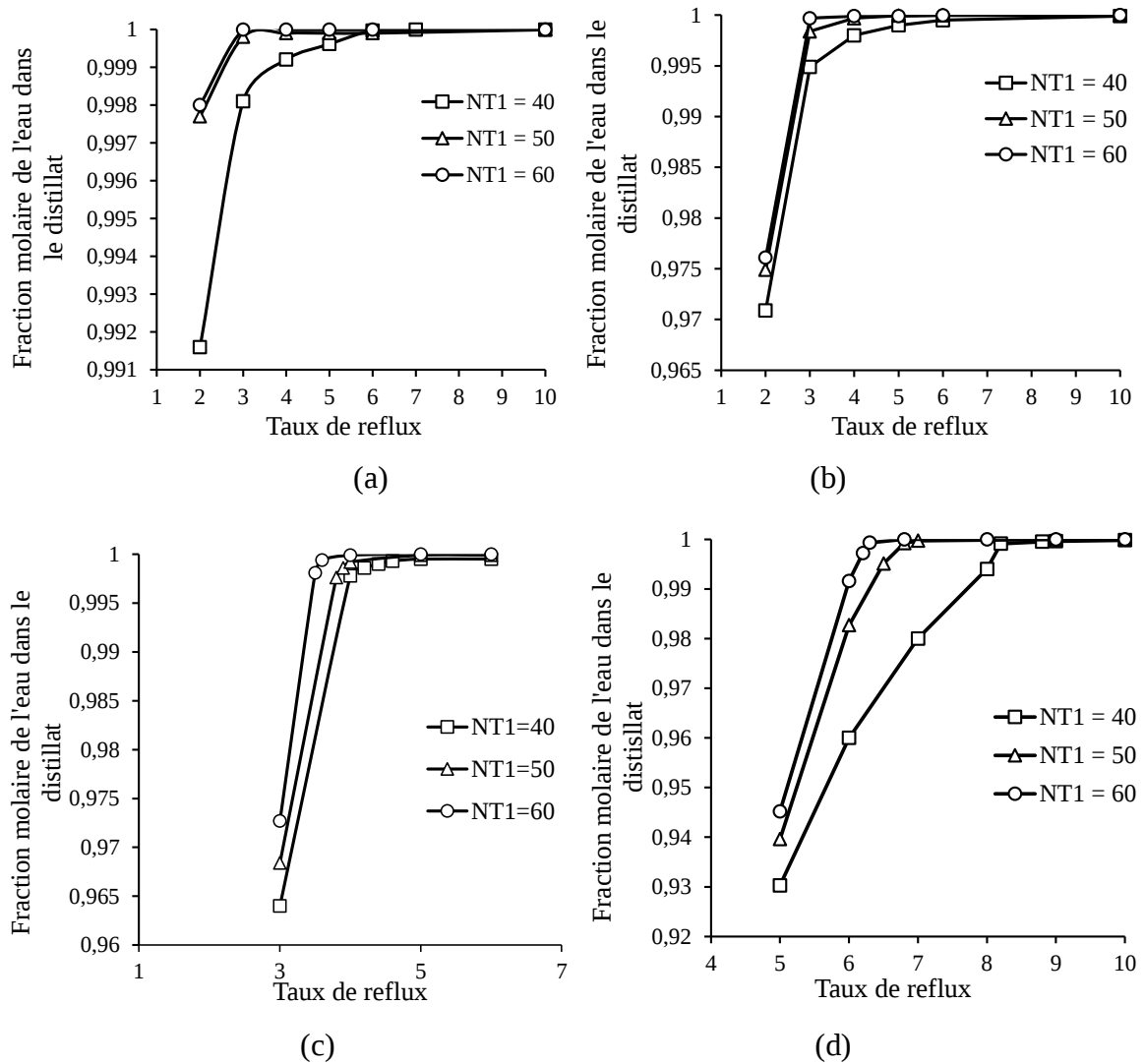


Figure III.6: Effet du nombre d'étages total sur la fraction molaire de l'eau dans le distillat récupéré dans la colonne de distillation HPC pour une alimentation en acide formique-eau contenant : (a) 80 % mol., (b) 70 % mol., (c) 60 % mol. et (d) 50 % mol. en eau.

L'énergie fournie au rebouilleur de la première colonne de distillation dépend du taux de reflux et de la concentration d'eau dans le mélange d'alimentation. Comme le montre la figure III.7, l'énergie consommée dans le rebouilleur est plus importante dans le cas de mélange d'alimentation contenant 80% molaire en eau. Pour chaque composition d'eau dans le mélange d'alimentation, l'énergie fournie devient pratiquement constante au-dessus d'un nombre d'étages égal à 50.

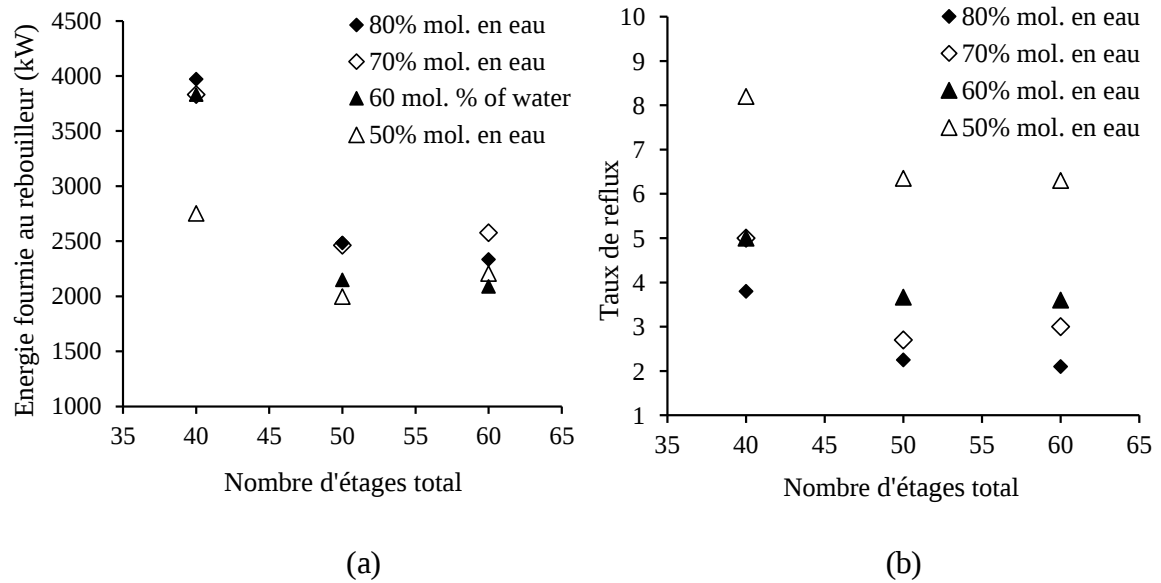


Figure III.7: Effet du nombre d'étages total sur le taux de reflux (a) et l'énergie fournie au rebouilleur de la première colonne de distillation (b) pour différentes compositions d'eau dans le mélange d'alimentation.

b. Effet de la composition d'alimentation sur le taux de récupération de l'eau

L'effet de la concentration d'eau dans le mélange d'alimentation sur le taux de récupération (Eq. (III.2)) de l'eau dans le distillat de la première colonne (HPC) à 50 étages a été examiné.

$$\text{Taux de récupération (\%)} = \frac{\text{Débit d'eau dans le distillat}}{\text{Débit d'eau dans l'alimentation}} \times 100 \quad (\text{III.2})$$

D'après la figure III.8, le taux de récupération de l'eau pure est proportionnel à la concentration d'eau dans le mélange d'alimentation. Pour une colonne de distillation fonctionnant à une pression de 1,961 bar, un taux de récupération d'eau élevé peut être atteint pour des faibles fractions molaires d'eau dans le mélange d'alimentation, à de telle concentration la séparation devient plus facile à des faibles valeurs de taux de reflux. Les meilleurs paramètres de fonctionnement obtenus par l'analyse de sensibilité sont résumés dans le tableau III.3.

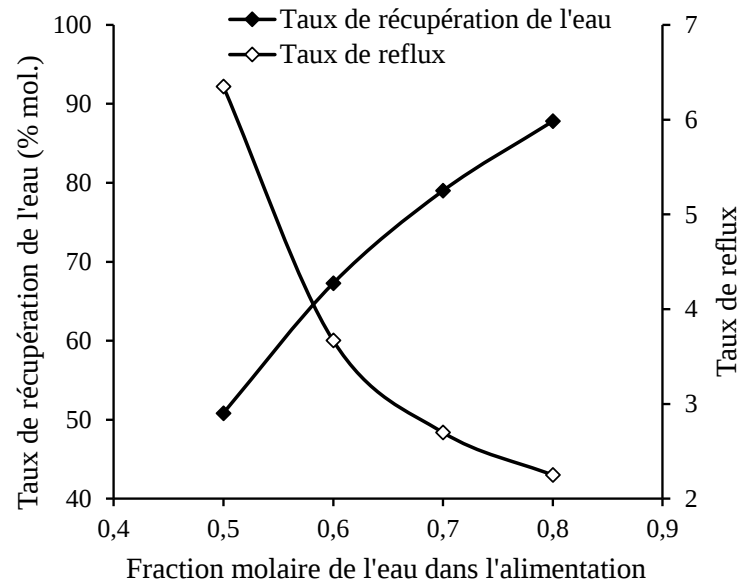


Figure III.8: Effet de la fraction molaire de l'eau dans l'alimentation sur le taux de récupération de l'eau dans le distillat de la première colonne (HPC).

Tableau III.3: Paramètres optimaux de la première colonne du procédé PSD, fonctionnant à la pression de 1,961 bar, pour la séparation du mélange acide formique-eau.

Paramètres	Fraction molaire d'eau dans l'alimentation (%)			
	80	70	60	50
Nombre d'étages total, NT_1	50			
Etage d'alimentation, N_F	25			
Taux de reflux, R_1	2,25	2,70	3,67	6,35
Débit de distillat, D_1 (kmole/h)	70,25	55,30	40,35	25,41
Taux de récupération de l'eau (%mol.)	87,81	79,00	57,26	50,80
Débit de résidu, B_1 (kmol/h)	29,75	44,70	59,65	74,59
Fraction molaire de l'acide formique dans le résidu (%)	67	67	67	67
Energie fournie au rebouilleur, Q_B (MW)	3,135	2,740	2,275	2,252
Energie soutirée au condenseur, Q_C (MW)	3,065	2,833	2,368	2,345

*

III.2.1.4 Analyse de sensibilité des paramètres de fonctionnement de la deuxième colonne de distillation (LPC) du procédé PSD

a. Effet de la pression de fonctionnement de la colonne LPC sur le taux de récupération de l'acide formique

Pour définir la meilleure pression de fonctionnement de la deuxième colonne de distillation (LPC) qui satisfait une pureté élevée de l'acide formique de 99,9 % molaire dans le distillat, des essais de simulation ont été réalisés pour différentes pressions de fonctionnement : 0,065 bar, 0,133 bar, 0,267 bar et 1,013 bar. Le produit de fond de la première colonne fonctionnant à 1,961 bar alimente la deuxième colonne avec une composition proche de celle de l'azéotrope à une pression de 1,961 bar. On a constaté que la composition de l'alimentation de la deuxième colonne est constante quelle que soit la composition du mélange d'alimentation initial de la première colonne. Au départ, le nombre d'étages total (N_{T2}) de la colonne a été fixé à 50 étages. Les résultats de simulation obtenus sont présentés sur les figures III.9 et III.10.

Comme il est mentionné précédemment, l'azéotrope acide formique - eau est sensible à des pressions variant entre 0,065 et 1,013 bar. Comme l'azéotrope est séparé dans le produit de fond de la deuxième colonne, sa composition change avec la pression de la colonne.

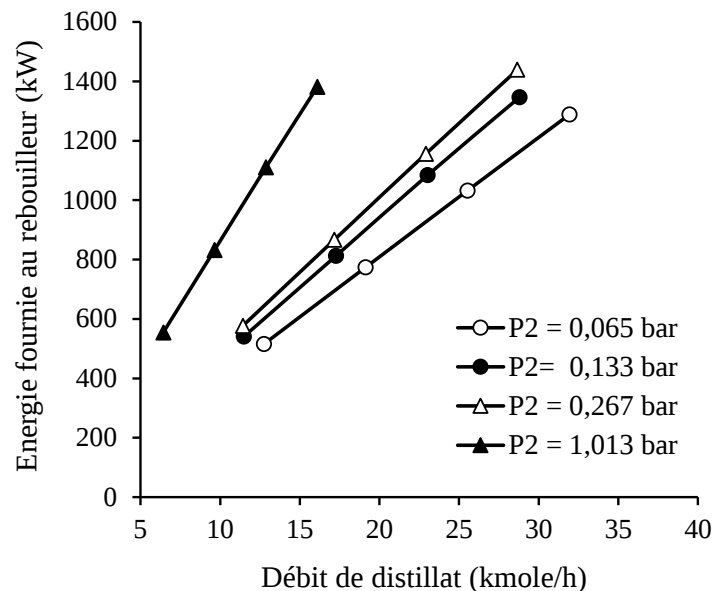


Figure III. 9 : Effet de la pression de fonctionnement sur l'énergie fournie au rebouilleur de la deuxième colonne (LPC) en fonction du débit du distillat de l'acide formique récupéré.

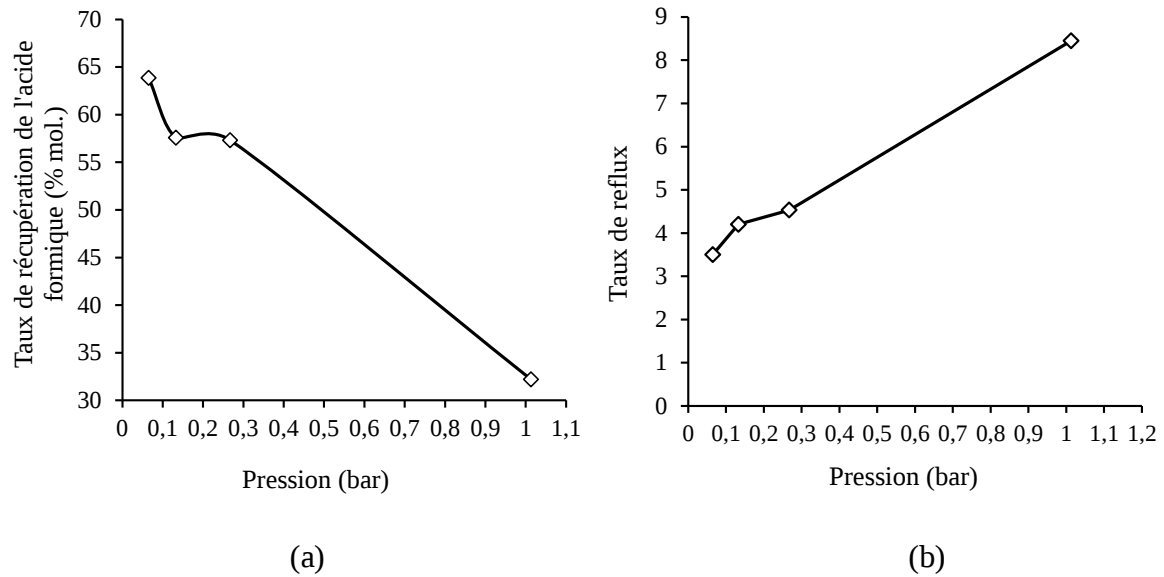


Figure III.10: Évolution du taux de récupération de l'acide formique dans le distillat (a) et du taux de reflux (b) avec la pression de fonctionnement de la deuxième colonne.

Le taux de récupération de l'acide formique diminue légèrement lorsque la pression passe de 0,065 à 0,133 bar, et reste presque constant entre les pressions de 0,133 et 0,267 bar, puis diminue au-delà de cette pression (figure III.10(a)). D'après la figure III.10 (b), on remarque aussi que le taux de reflux croît avec l'augmentation de la pression, donc la séparation par distillation devient difficile pour une pression de 0,065 bar. Le taux de récupération est plus élevé mais la température de condensation est basse (28°C), de sorte que l'eau ne peut pas être utilisée comme fluide de refroidissement au condenseur. Pour un coût de fonctionnement faible, la pression de la colonne basse pression (LPC) est choisie égale à 0,267 bar.

b. Effet du nombre d'étages total sur l'énergie fournie au rebouilleur de la deuxième colonne (LPC)

Pour définir le nombre d'étages optimal de la deuxième colonne, la pression de fonctionnement a été fixée à 0,267 bar et le nombre d'étages a été varié entre 30 et 60 pour différents débits d'alimentation à la même composition azéotropique. L'évolution de l'énergie consommée dans le rebouilleur de la colonne LPC en fonction du débit molaire du distillat pur à 99,9 % molaire en acide formique est illustrée à la figure III.11.

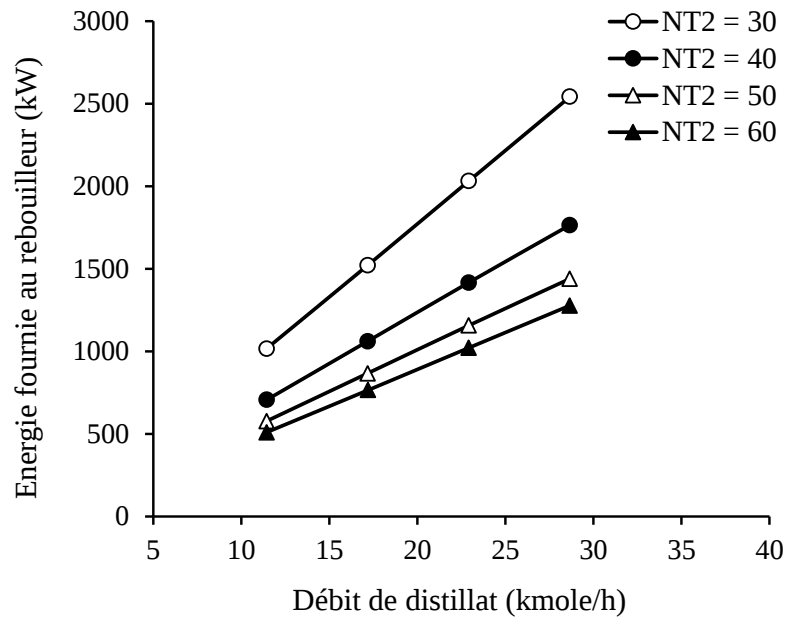


Figure III.11: Effet du nombre d'étages total sur l'énergie fournie au rebouilleur de la deuxième colonne en fonction du débit du distillat.

La figure III.11 montre que l'énergie consommée dans le rebouilleur augmente avec l'élévation du débit de distillat, car pour une l'alimentation de la deuxième colonne à composition constante contenant 67% en acide formique, la quantité d'acide formique dans cette alimentation augmente. L'énergie fournie peut être réduite de 48% lorsque le nombre d'étages total passe de 30 à 50, puis, elle diminue légèrement d'environ 11% lorsque le nombre d'étages augmente jusqu'à 60.

L'acide formique peut être obtenu dans la colonne fonctionnant sous basse pression de 0,267 bar pour obtenir un taux de récupération légèrement supérieur à 57% en acide formique de haute pureté de 99,9 % molaire. Le taux de récupération de l'acide formique est maintenu presque constant pour les différentes quantités d'acide formique dans d'alimentation de la deuxième colonne. Les paramètres de fonctionnement de l'ensemble du procédé de distillation par balancement de pression pour la séparation du mélange acide formique-eau sont résumés dans le tableau III.5.

Tableau III.4: Paramètres optimaux de la deuxième colonne de distillation fonctionnant à une pression de 0,267 bar pour une alimentation contenant 67% mol. en acide formique.

Paramètres	Débit d'alimentation, F (kmole/h)			
	29,75	44,70	59,65	74,59
Nombre d'étage total, N_{T2}	50			
Etage d'alimentation, N_F	25			
Taux de reflux, R_2	4,53	4,53	4,53	4,53
Débit de distillat, D_2 (kmole/h)	11,45	17,21	22,96	28,72
Taux de récupération de l'acide formique (% mol.)	57,25	57,36	57,4	57,44
Débit de résidu, B_2 (kmole/h)	18,30	27,49	36,69	45,87
Composition molaire de l'eau dans le produit de fond (%)	53,6			
Energie fournie au bouilleur, Q_B (MW)	0,575	0,866	1,155	1,439
Energie soutirée au condenseur, Q_C (MW)	0,611	0,919	1,219	1,532

Tableau III.5: Résultats de bilan de matière des produits du procédé de distillation par balancement de pression pour la séparation du mélange acide formique–eau.

Spécifications		Colonne HPC		Colonne LPC	
		D_1	B_1	D_2	B_2
Température (°C)		119,6	126,3	61,02	66,98
Pression (bar)		1,961		0,267	
Fraction molaire	Acide formique	0,001	0,67	0,999	0,464
	Eau	0,999	0,33	0,001	0,536
Débit (kmole/h)	Cas 1	70,25	29,75	11,45	18,30
	Cas 2	55,3	44,7	17,21	27,49
	Cas 3	40,35	59,65	22,96	36,69
	Cas 4	25,41	74,59	28,72	45,87

Les résultats de simulation du procédé de distillation par balancement de pression (PSD) pour chaque cas de composition d'alimentation montrent que la première colonne fonctionnant à une pression de 1,961 bar permet de séparer l'eau comme premier distillat avec une pureté élevée de 99,9% et un taux de récupération molaire de plus de 50% d'eau. Pour la deuxième colonne, l'analyse de sensibilité des différents paramètres de fonctionnement a confirmé que la pression de fonctionnement optimale de la colonne est de 0,267 bar, car le taux de récupération de l'acide formique est presque égal à celui obtenu dans le cas de très faible pression de 0,133 bar. Toutefois, à la pression de 0,065 bar, le taux de récupération est plus élevé, mais à cette pression la température de tête de la colonne est modérément basse, ce qui peut représenter un inconvénient pour le système de condensation. Ainsi, le choix de la pression de 0,267 bar peut être justifié par ces faits.

Le procédé de distillation par balancement de pression a été conçu pour séparer le mélange azéotropique acide formique-eau. La faisabilité de la séparation par distillation avec balancement de pression a d'abord été testée en étudiant l'évolution de la composition azéotropique du système binaire acide formique – eau sous différentes pressions. L'analyse thermodynamique a montré que l'azéotrope est sensible à la pression. Les meilleures pressions de séparation ont été déterminées par une analyse de sensibilité des paramètres clés pour obtenir des produits de hautes puretés.

III.2.2 Séparation du mélange binaire acide formique – eau par le procédé de distillation extractive en utilisant le sulfolane

III.2.2.1 Présentation thermodynamique de l'équilibre liquide-vapeur du système acide formique – eau en présence de sulfolane

Le diagramme d'équilibres liquide -vapeur représentée sur la figure III.12 montre que le n-butyl formate déplace l'azéotrope acide formique- eau jusqu'à 90% molaire en acide formique [123]. Toutefois, il forme avec l'eau un nouveau azéotrope à 46,4% molaire en n-butyl formate à 359,9K [69] ce qui rend la régénération du solvant le n-butyl formate difficile.

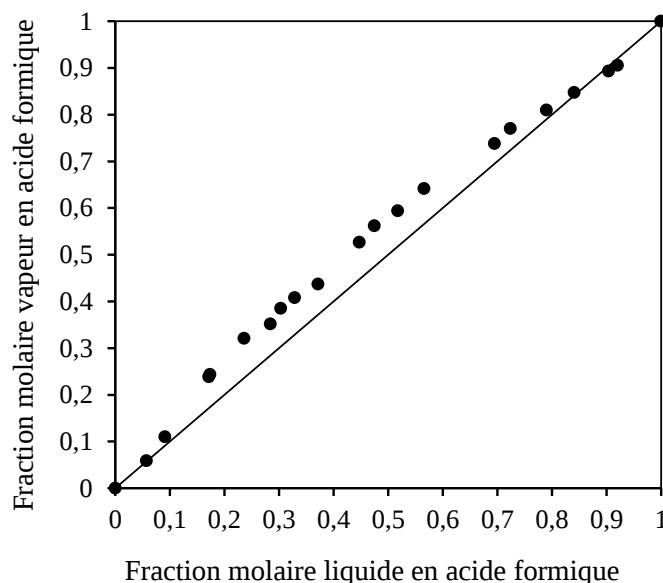


Figure III.12: Diagramme d'équilibre liquide-vapeur du mélange acide formique -n-butyl formate à la pression atmosphérique [123].

Le sulfolane est un solvant qui est utilisé en distillation extractive pour plusieurs mélanges azéotropiques ou à faible volatilité relative tels que les mélanges aqueux d'acides carboxyliques légers [124-125]. Le sulfolane est un composé constitué de deux parties : une partie hydrophobe représentée par un cycle de quatre carbones et une partie hydrophyle constituée du groupement fonctionnel sulfonyl (figure III.13). Le tableau III.6 résume quelques propriétés physico-chimiques du sulfolane.

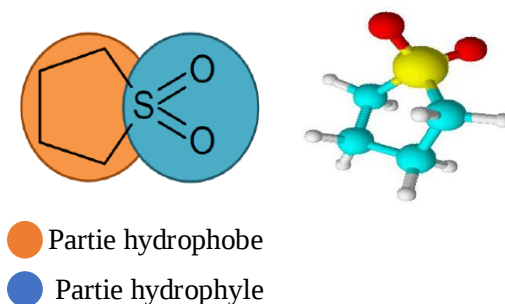


Figure III.13: Structure chimique de la molécule du sulfolane.

La température d'ébullition du sulfolane (287,3°C) est très proche de sa température de décomposition est de 288°C à la pression atmosphérique [126], donc pour un recyclage facile de sulfolane la température de la colonne de régénération doit être inférieure à 288°C. Aussi une étude faite sur le potentiel de corrosion de sulfolane sur les métaux et l'acier a révélé qu'un impact clair de la température sur le taux de corrosion a été observé à

partir de 230°C [127]. Donc pour une bonne préservation de l'équipement de recyclage, il faut que la température soit inférieure à 230°C, ceci ne peut être réalisable que si la pression de fonctionnement de cette colonne soit au-dessous de la pression atmosphérique.

Tableau III.6: Propriétés physico-chimiques du solvant "Sulfolane"

Propriétés	Valeur
Masse molaire (g/mole)	120,17
Température d'ébullition (°C)	287,3
Volume critique (cm ³ /mole)	300
Pression critique (bar)	50,3
Facteur acentrique	0,382
Masse volumique idéale (kg/m ³)	1274,08
Température de décomposition (°C)	288

L'équilibre liquide - vapeur du système acide formique - sulfolane à la pression atmosphérique a été déterminé par le modèle UNIFAC, et l'équilibre liquide - vapeur du système eau - sulfolane a été tracé à partir des données expérimentales [128]. Ces deux mélanges ne forment pas d'azéotrope ce qui rend facile la séparation du mélange eau - acide formique - sulfolane par distillation (figure III.14).

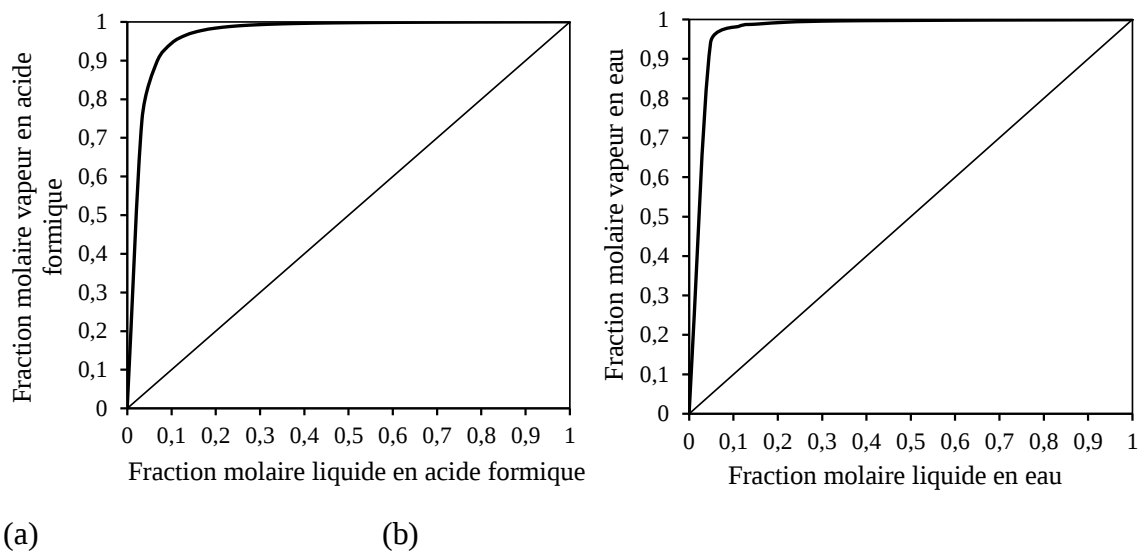


Figure III.14: Diagramme d'équilibre liquide-vapeur à la pression 1,013 bar des systèmes (a) acide formique-sulfolane calculé par le modèle UNIFAC et (b) eau-sulfolane expérimental [128].

La régression des paramètres d'interaction binaires a été faite à partir des données expérimentales [128] pour le mélange eau - sulfolane à la pression atmosphérique. Les paramètres d'interaction binaires ajustés ainsi que l'erreur quadratique moyenne entre les données expérimentales et calculées obtenus par régression à la pression atmosphérique en utilisant le simulateur Aspen Plus V.10. sont fournis dans le tableau III.7.

Tableau III.7: Paramètres d'interaction binaires du modèle NRTL des systèmes binaires sulfolane – eau et sulfolane – acide formique.

Binaires	A_{12}	A_{21}	B_{12}	B_{21}	C_{12}	RMS (%)
Sulfolane(1)–eau(2)	1,913	0	8174,54	432,733	0,297	0,902
Sulfolane(1) – acide formique(2)	0	0	-261,218	521,242	0,3	/

Les résultats d'équilibre liquide -vapeur calculé en utilisant les paramètres binaires ajustés du modèle NRTL (tableau III.7) sont en bon accord avec les données d'équilibre liquide-vapeur expérimentales [128](figure III.15).

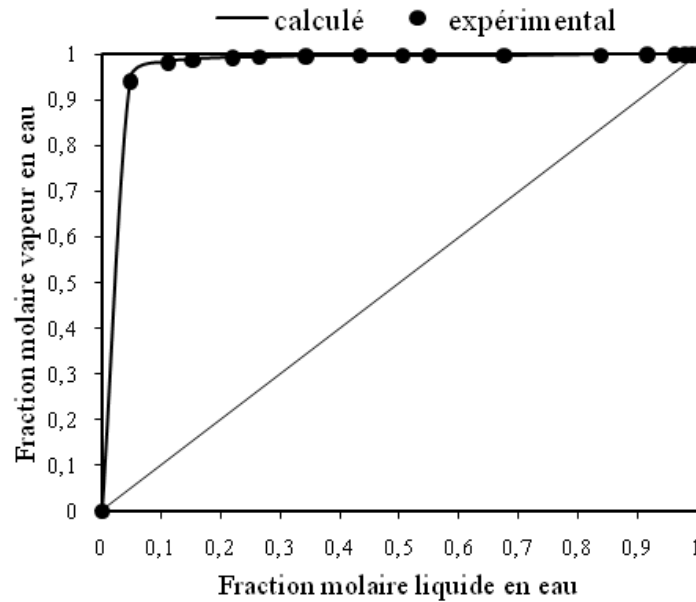


Figure III.15: Équilibre liquide-vapeur expérimental et calculé du système eau-sulfolane à la pression 1,013 bar [128].

a. Effet de la concentration de solvant sur l'équilibre liquide-vapeur

L'effet de la concentration de sulfolane ajouté dans le mélange binaire acide formique – eau a été étudié afin de déterminer de la volatilité relative en présence de solvant. La figure III.16 montre l'évolution de la courbe d'équilibre du système binaire acide formique - eau à différentes concentrations en solvant.

D'après la figure III.16, on remarque que la courbe d'équilibre liquide-vapeur s'éloigne de plus en plus de la première bissectrice en augmentant la concentration en solvant. L'ajout de solvant favorise la séparation, toutefois le solvant n'a pas un grand effet sur l'équilibre liquide - vapeur des mélanges riches en eau (à partir des fractions liquide en eau supérieure à 80% molaire).

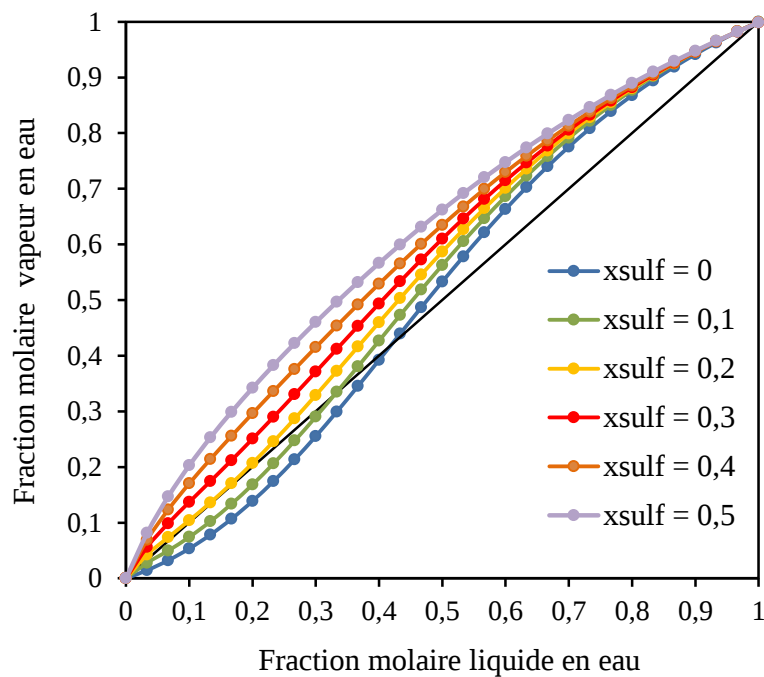


Figure III.16 : Evolution de la courbe d'équilibre du système acide formique-eau en présence de différentes concentrations en solvant « sulfolane ».

b. Effet de la concentration de solvant sur la volatilité relative de l'eau

La figure III.17 montre l'évolution des courbes de volatilité en fonction de la fraction molaire de l'eau et de la concentration du solvant ajouté dans le mélange eau (1) – acide formique (2).

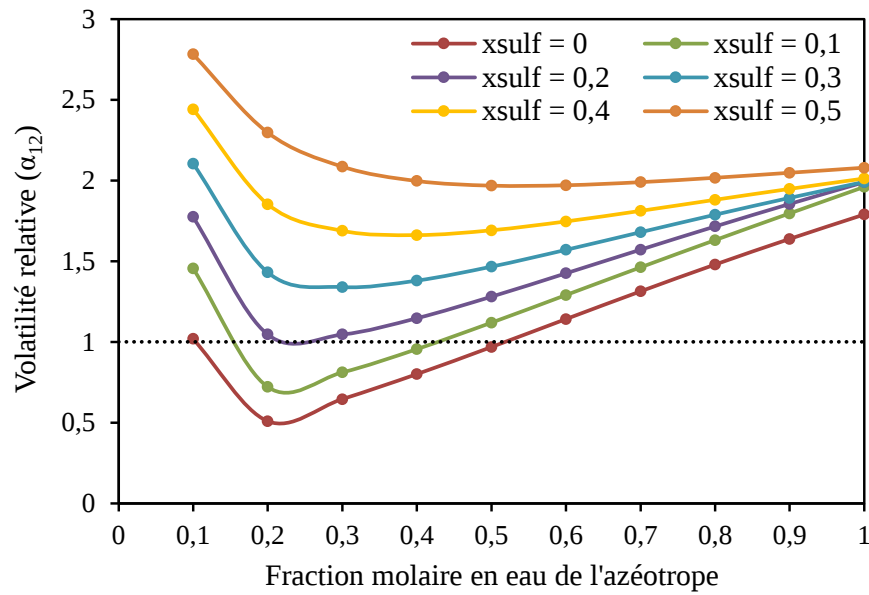


Figure III.17: Variation de la volatilité relative de l'eau par rapport à l'acide formique (α_{12}) pour différentes concentrations en solvant "sulfolane".

D'après la figure III.17, on remarque que l'effet de l'ajout de solvant sur la volatilité relative de l'eau par rapport à l'acide formique est déterminant pour les mélanges riches en acide formique. En absence de solvant la volatilité relative est égale à l'unité pour une concentration en eau de 42% molaire. Le solvant "sulfolane" ajouté provoque le déplacement de l'azéotrope en changeant sa composition sur la courbe d'équilibre. On remarque que, l'azéotrope commence à disparaître à partir d'une concentration en solvant égale à 20% molaire en sulfolane. Toutefois à cette concentration, la séparation par distillation extractive reste toujours difficile comme la volatilité relative est inférieure à 1,5. Alors que, pour des concentrations en solvants supérieures à 30% la séparation devient plus facile suite à l'amélioration de la volatilité relative de l'eau par rapport à l'acide formique.

III.2.2.2 Design du procédé de distillation extractive pour la séparation du mélange acide formique- eau en utilisant le sulfolane

Le procédé de distillation extractive comporte deux colonnes, la première colonne de distillation est alimentée par le mélange binaire et le solvant, et la deuxième colonne assure la régénération du solvant pour être recyclée. Le sulfolane est envoyé dans un étage au-dessus de l'étage d'alimentation en mélange initial, puisque c'est un solvant lourd. L'eau pure est séparée en tête et le mélange acide formique - sulfolane est récupéré en bas de la colonne de distillation extractive pour alimenter la colonne de régénération où l'acide

formique pur est récupéré en tête de cette colonne. Le solvant avec une pureté élevée est récupéré en bas de la colonne de régénération et est recyclé vers la colonne de distillation extractive.

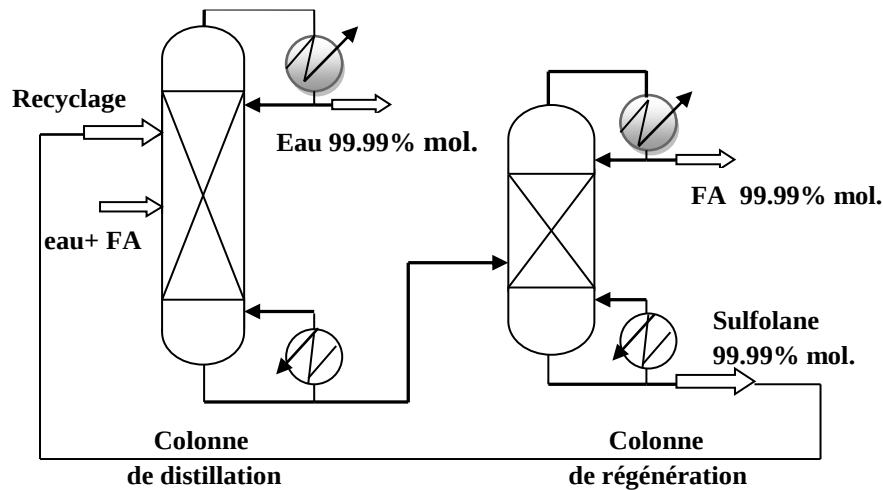


Figure III.18: Schéma du procédé de distillation extractive pour la séparation du mélange acide formique- eau en utilisant le sulfolane.

Pour éviter la formation de corrosion au niveau de la colonne de régénération, la température de recyclage du solvant doit être inférieure à 230 °C. Donc, il est nécessaire de faire fonctionner la colonne de régénération sous basse pression de 0,254 bar.

Les meilleurs paramètres de fonctionnement de la colonne de distillation extractive de la colonne de régénération sont représentés dans les tableaux III.8 et III.9.

Tableau III.8: Paramètres optimaux de la colonne de distillation extractive du mélange acide formique-eau en présence de sulfolane

Paramètres	Fraction molaire de l'eau dans l'alimentation (% mol.)			
	80	70	60	50
Nombre d'étages total, N_T	50			
Etage d'alimentation, N_F	25			
Taux de reflux, R	5,8	5,5	4,2	5
Débit d'alimentation, F (kmole/h)	100			
Débit de solvant, E (kmole/h)	195	180	160	160
Etage de l'alimentation de solvant, N_E	14			
Débit de distillat (kmole/h)	80	70	60	50
Taux de récupération de l'eau (% mol.)	99,99	99,99	99,99	99,99
Fraction molaire de l'eau dans le distillat (%)	99,99	99,99	99,99	99,99
Débit de produit de fond (kmole/h)	215	210	200	210
Energie fournie au rebouilleur, Q_B (MW)	4,8192	3,688	2,0783	1,869
Energie soutirée au condenseur, Q_C (MW)	-6,1487	-5,143	-3,5265	-3,390

Les profils des fractions molaires des constituants : acide formique, eau et sulfolane le long de la colonne de distillation extractive pour chaque cas d'alimentation étudié sont affichés sur la figure III.19.

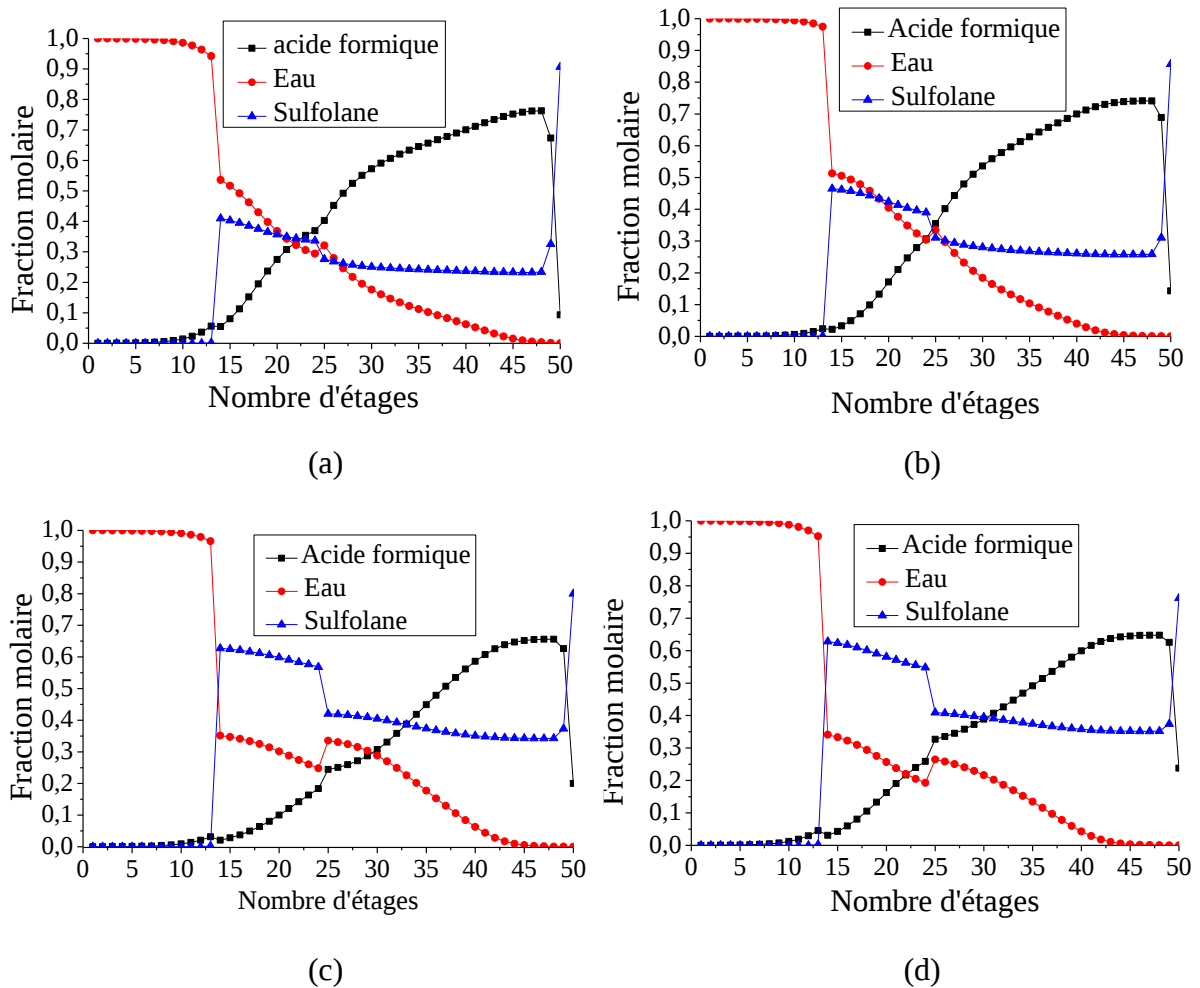


Figure III.19: Profils de composition le long de la colonne de distillation extractive pour un mélange contenant : (a) 80% mol., (b) 70% mol., (c) 60% mol. et (d) 50% mol. en eau.

L'analyse des profils de composition de la colonne de distillation extractive confirme que le nombre d'étages dans chaque cas étudié, ainsi que le débit d'alimentation en solvant sont suffisants pour atteindre des meilleures puretés en eau et un rendement maximal en l'eau.

Les résultats de simulation de procédé de distillation extractive du mélange eau - acide formique en présence du sulfolane montrent que le procédé est faisable pour la séparation du mélange acide formique-eau en deux constituants avec une pureté supérieure à 99,5% molaire. Le solvant peut être récupéré et recyclé dans le procédé avec une pureté supérieure à 99,99% molaire.

Tableau III.9: Paramètres optimaux de la colonne de régénération fonctionnant à la pression de 0,254 bar.

Paramètres	Débit d'alimentation, F (kmole/h)			
	215	210	200	207
Nombre d'étages total, N_T	9			
Etage d'alimentation, N_F	7	7	5	5
Taux de reflux, R	0,9	0,9	0,8	0,8
Débit de distillat (kmole/h)	20	30	40	50
Température de fond (°C)	229,30	228,95	229,28	229,40
Taux de récupération molaire de l'acide formique (%)	99,74	99,96	99,99	99,99
Pureté de sulfolane dans le produit de fond (% mol.)	99,988	99,999	99,999	99,999
Composition molaire de l'acide formique dans le distillat (%)	99,74	99,96	99,99	99,99
Energie fournie au rebouilleur, Q_B (MW)	0,750	1,031	1,172	1,342
Energie soutirée du condenseur, Q_C (MW)	-0,237	-0,337	-0,4196	-0,523

III.2.3 Comparaison entre les procédés de distillation par balancement de pression et de distillation extractive pour la purification de l'acide formique de l'eau

L'étude comparative entre les deux procédés de distillation par balancement de pression et de distillation extractive montre que ces deux procédés nécessitent deux colonnes de distillation. Toutefois dans le procédé par balancement de pression, l'ajout de solvant n'est pas nécessaire.

Dans le cas du procédé PSD, le taux de reflux de la première colonne augmente lorsque la fraction molaire de l'eau dans le mélange d'alimentation diminue. Pour un mélange contenant 80% mol. en eau, le taux de reflux de la colonne de distillation extractive est de 2,7 fois plus important que celui utilisé dans le procédé PSD, alors que pour un mélange contenant 50% mol. en eau, le taux de reflux est de 1,3 fois inférieur que celui nécessaire

pour séparer l'eau dans le procédé de PSD. Le taux de récupération en eau de 99,99% est toujours atteint pour toute concentration d'eau dans le mélange d'alimentation dans le cas du procédé de distillation extractive, alors qu'il diminue de près de 42% pour des concentrations en eau allant de 80% à 50% dans le cas de procédé PSD du fait que l'azéotrope a changé sa composition à la pression de fonctionnement de la colonne de 1,961 bar. Ainsi, l'énergie fournie pour la séparation de l'eau par le procédé PSD peut être réduite de 35% comparé à celle consommée dans la colonne de distillation extractive quand le mélange à séparer est riche en eau (80% mol.). Tandis que, la récupération de l'eau à partir d'un mélange contenant 50% mol. en eau par le procédé PSD nécessite une énergie plus élevée de près 17% par rapport à celle consommée dans la colonne de distillation extractive.

Tableau III.10: Comparaison entre les premières colonnes des procédés de distillation par balancement de pression (PSD) et de distillation extractive.

Paramètres	Procédé PSD		Procédé de distillation	
	Fraction molaire de l'eau dans l'alimentation (%)			
	80	50	80	50
Nombre d'étages total, N _T	50		50	
Etage d'alimentation, N _F	25		25	
Pression de fonctionnement (bar)	1,961		1,013	
Taux de reflux, R	2,25	6,35	5,8	5,0
Débit de distillat, D ₁ (kmole/h)	70,25	25,41	80	50
Pureté d'eau dans le distillat (% mol.)	99,99	99,99	99,99	99,99
Taux de récupération d'eau (% mol.)	87,81	50,80	99,99	99,99
Débit de produit de fond, W ₁ (kmole/h)	29,75	74,59	215	210
Energie fournie au rebouilleur, Q _B (MW)	3,135	2,252	4,819	1,869
Q _B /D ₁ (MW.kmol ⁻¹ h)	0,044	0,088	0,0602	0,0373

Pour le bon fonctionnement des deux procédés étudiés, la deuxième colonne (LPC) du procédé PSD et la colonne de régénération de solvant du procédé de distillation extractive fonctionnent sous basses pressions de 0,267 bar et 0,254 bar respectivement. Ces

colonnes permettent de récupérer l'acide formique avec une pureté élevée de 99% molaire pour toute concentration d'eau dans l'alimentation initiale. On note ainsi que, les valeurs de taux reflux utilisés dans la colonne LPC du procédé PSD sont presque 5 fois plus grandes que celles nécessaires pour la colonne de régénération. Aussi on constate que, la purification de l'acide formique requière une énergie à fournir au rebouilleur de la colonne LPC du procédé PSD de 57% plus faible que celle consommée dans la colonne de régénération lorsque le mélange est moins riche en acide formique. Alors que, pour un mélange contenant une grande quantité en acide formique l'énergie consommée pour sa récupération dans le procédé de distillation extractive est réduite de près de 49% par rapport à celle utilisée dans la colonne LPC du procédé PSD.

Tableau III.11: Comparaison entre les deuxièmes colonnes des procédés de distillation par balancement de pression (PSD) et de distillation extractive.

Paramètres	Procédé PSD		Procédé de distillation extractive	
	Débit d'alimentation (kmole/h)			
	29,75	74,59	215	210
Nombre d'étages total, N _T	50		9	
Pression de fonctionnement (bar)	0,267		0,254	
Taux de reflux, R	4,53	4,53	0,9	0,8
Débit de distillat, D ₂ (kmole/h)	11,45	28,72	20	50
Pureté d'acide formique dans le distillat (% mol.)	99,99	99,99	99,99	99,99
Taux de récupération d'acide formique (% mol.)	57,25	57,44	99,74	99,99
Débit de produit de fond, W ₂ (kmole/h)	18,30	45,87	195	160
Energie fournie au rebouilleur, Q _{B2} (MW)	0,575	1,439	0,750	1,342
Q _{B2} /D ₂ (MW.kmol ⁻¹ h)	0,0502	0,0501	0,0375	0,0268

L'analyse comparative entre les deux procédés de distillation par balancement de pression et de distillation extractive pour la séparation de l'acide formique à partir de l'eau, avec

une pureté de 99,99%, a montré que le procédé PSD est énergétiquement plus avantageux si le mélange est riche en eau, puisque l'énergie totale consommée dans ce procédé est de 33,4% inférieure à celle fournie dans le procédé de distillation extractive. En revanche, la distillation extractive est le procédé le plus approprié pour la séparation des mélanges moins riches en eau car l'énergie totale nécessaire pour la séparation est de 13% inférieure à celle consommée dans le procédé PSD.

III.3 Séparation du mélange binaire azéotropique acide propionique-eau

III.3.1 Etude de procédé de distillation à basse pression pour la récupération de l'acide propionique à partir de l'eau

L'étude de l'équilibre liquide-vapeur expérimental à la pression atmosphérique[24] du mélange acide propionique-eau montre que ce mélange forme un azéotrope à température de bulle minimale contenant 95% molaire en eau (figure III.20). Il a été constaté que l'azéotrope formé est sensible à la pression et qu'il devient plus riche en eau à basse pression.

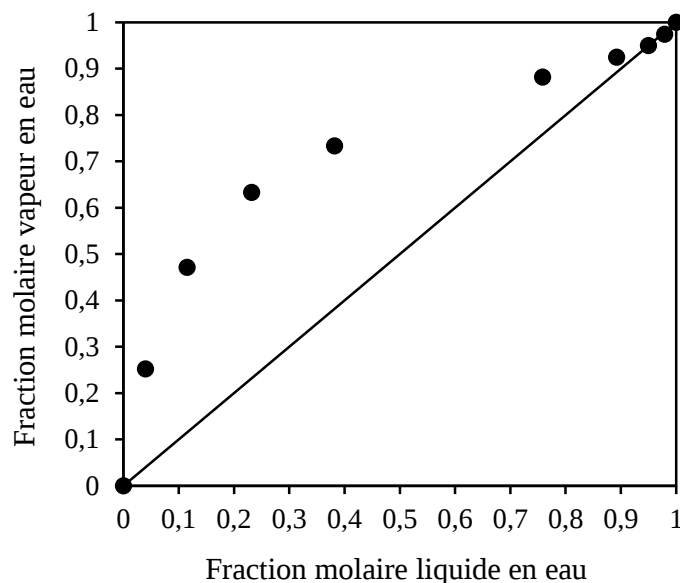


Figure III.20: Équilibre liquide-vapeur expérimental du mélange acide propionique-eau à la pression atmosphérique [25].

Pour augmenter le taux de récupération de l'acide propionique et améliorer la pureté de l'eau obtenue en distillat, des essais de simulation du procédé de distillation à basse pression de 0,1333 bar ont été réalisés (figure III.21).

Les hypothèses admises pour cette séparation sont les suivantes :

- Le nombre d'étages théoriques a été limité à 60 afin de maintenir les coûts d'investissements raisonnables ;
- La pureté de l'acide propionique à récupérer doit être au moins égale à 99,9% molaire pour qu'il puisse être commercialisable ;
- Le débit molaire de l'alimentation de la première colonne est de 100 kmole/h ;
- Trois cas de composition de mélange d'alimentation initiale ont été envisagés dans cette étude.

Les meilleures conditions de fonctionnement de la colonne de distillation à savoir le nombre d'étages total (N_T), le taux de reflux (R), l'énergie fournie au rebouilleur (Q_B) ont été déterminées par analyse de sensibilité des paramètres en utilisant le simulateur Aspen plus V.10.

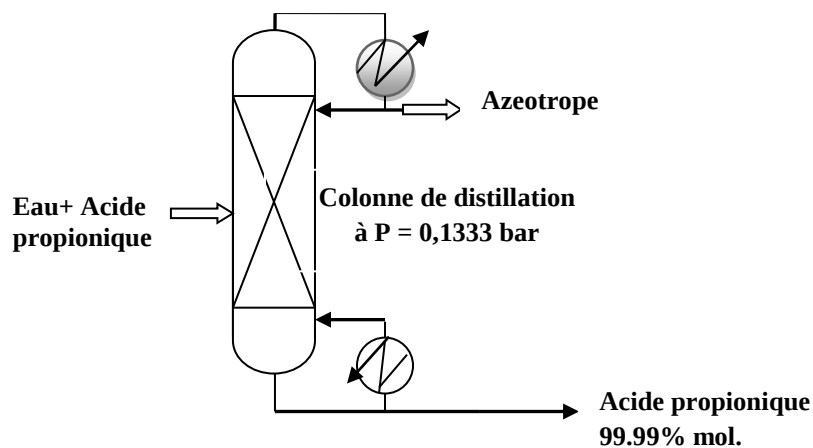


Figure III.21: Schéma du procédé de distillation à basse pression pour la séparation du mélange azéotrope acide propionique-eau à température d'ébullition minimal.

III.3.1.1 Etude de l'équilibre liquide-vapeur du mélange azéotrope acide propionique-eau

Le modèle thermodynamique NRTL a été choisi pour le calcul de l'équilibre liquide – vapeur du mélange acide propionique – eau. Les paramètres d'interactions binaires ont été régressés à partir des données expérimentales pour différentes pressions [85] dans Aspen Plus V.10 en minimisant la fonction objectif de la déviation moyenne quadratique (Equation III.1). Les données expérimentales des équilibres liquide - vapeur à différentes pressions [129-131] du système acide propionique-eau montrent que l'azéotrope

est sensible à la pression. Les déplacements de l'azéotrope binaire à des pressions allant de 1,013 bar jusqu'à 0,16 bar sont illustrés sur la figure III.22.

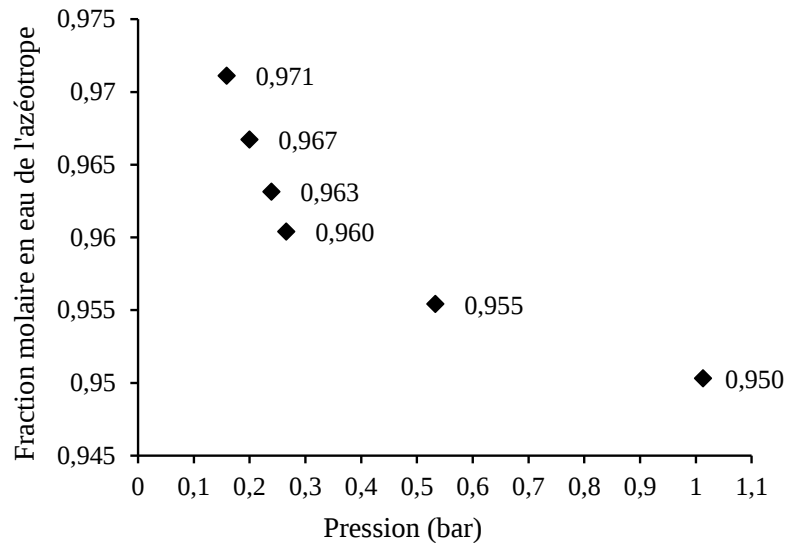


Figure III.22: Variation de la composition de l'azéotrope en fonction de la pression [129-131].

D'après la figure III.22, on remarque que les compositions molaires en eau de l'azéotrope binaire du mélange acide propionique-eau changent avec la pression, ce qui confirme que l'azéotrope est sensible à la pression. Lorsque la pression passe de 1,013 bar à 0,1599 bar, la composition de l'azéotrope se déplace de 95% mol. jusqu'à 97,3% mol. en eau.

Les paramètres binaires ajustés ainsi que les écarts entre les données expérimentales et les données calculées à la pression atmosphérique et à 0,1333 bar [25] sont apportés dans le tableau III.12.

Tableau III.12: Paramètres d'interaction binaires du modèle NRTL pour le mélange eau (1) - acide propionique (2).

P (bar)	A_{12}	A_{21}	B_{12}	B_{12}	C_{ij}	<i>RMS</i> (%)
1,013	3,273	1,561	-505,457	-622,497	0,412	0,1466
0,1333	0,8365	1,0944	100	100	0,754	0,1349

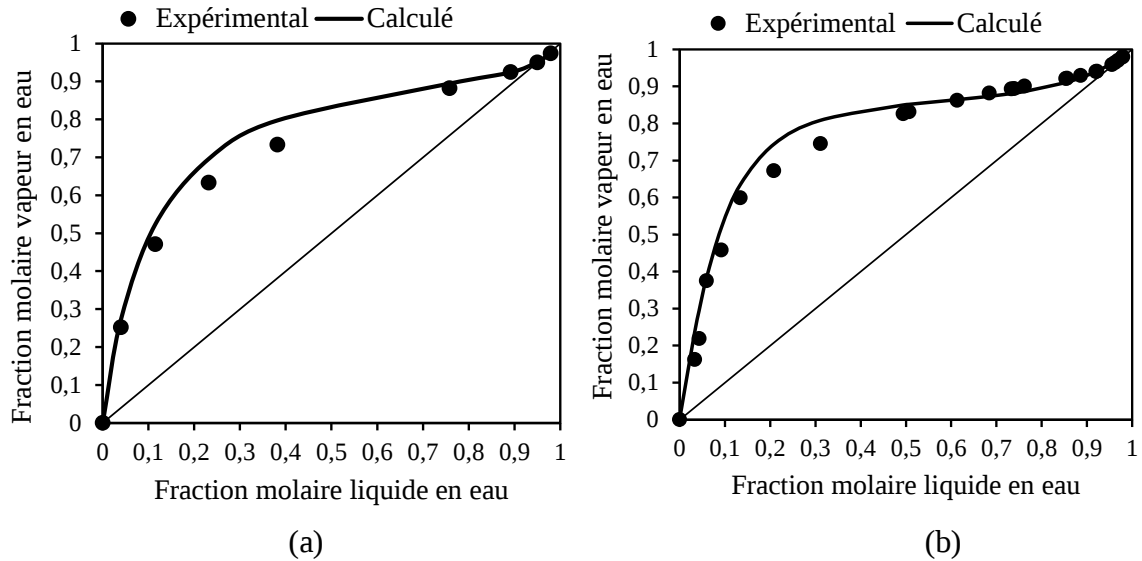


Figure III.23: Équilibres liquide - vapeur expérimental [25] et calculé du mélange acide propionique-eau à la pression (a) 1,013 bar et (b) 0,1333 bar.

Les résultats d'équilibre liquide-vapeur du mélange acide propionique-eau calculé, à des pressions de 1,013 et 0,1333 bar, en utilisant les paramètres binaires ajustés du modèle NRTL sont en bon accord avec ceux expérimentaux [25] (figure III.23).

L'étude de la volatilité relative de l'eau par rapport à l'acide propionique α_{12} calculée à partir des données expérimentales à la pression 1,013 bar et 0,1333 bar montre que la volatilité relative est nettement améliorée à la pression 0,1333 bar lorsque le mélange est riche en acide propionique (figure III.24). Donc, la séparation du mélange eau - acide propionique par distillation à basse pression est possible.

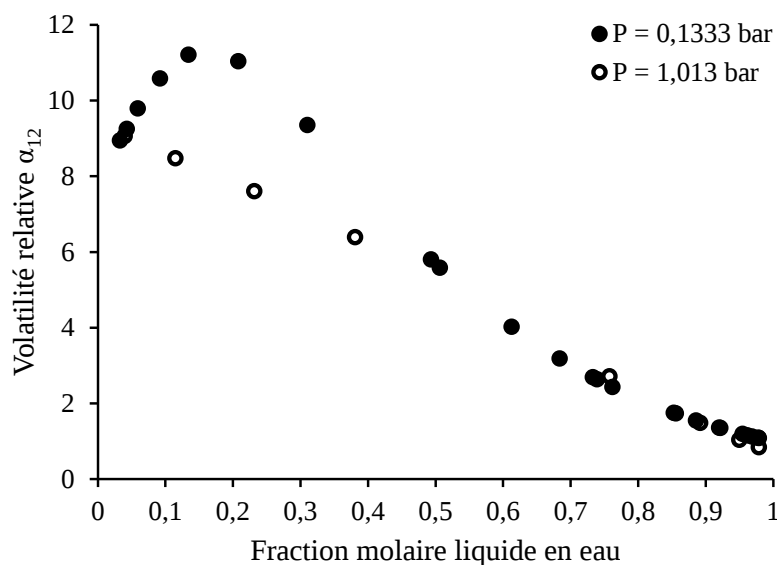


Figure III.24: Évolution de la volatilité relative de l'eau par rapport à l'acide propionique α_{12} en fonction de la fraction molaire d'eau à P=0,1333 bar et P=1,013 bar

III.3.1.2 Détermination des paramètres de la colonne de distillation à basse pression pour la séparation de l'acide propionique à partir de l'eau

Des essais de simulation du procédé de distillation à basse pression de 0,1333 et à la pression atmosphérique pour la séparation du mélange acide propionique –eau ont été réalisés pour récupérer l'acide propionique avec une pureté élevée de 99,99 % molaire. Cependant, la composition du produit distillat doit être proche de la composition azéotropique à la pression de fonctionnement de la colonne. Les spécifications de l'alimentation sont présentées dans le tableau III.13.

Tableau III.13: Conditions d'alimentation de la colonne de distillation pour la séparation du mélange acide propionique-eau

Spécifications de l'alimentation		Cas1	Cas 2	Cas 3
Composition (%mol.)	Eau	50	70	30
	Acide propionique	50	30	70
Débit molaire (kmol/h)		100		
Température		Température de bulle		

a. Etude de l'effet de la pression de fonctionnement de la colonne sur le rendement de l'acide propionique

L'étude de l'effet de la pression de fonctionnement de la colonne de distillation sur le rendement de l'acide propionique a été réalisée pour les trois cas de composition d'alimentation tout en fixant le nombre d'étages total à 50, l'étage d'alimentation à 25 et le taux de reflux à 5. Les résultats obtenus par simulation sont illustrés sur la figure III.25.

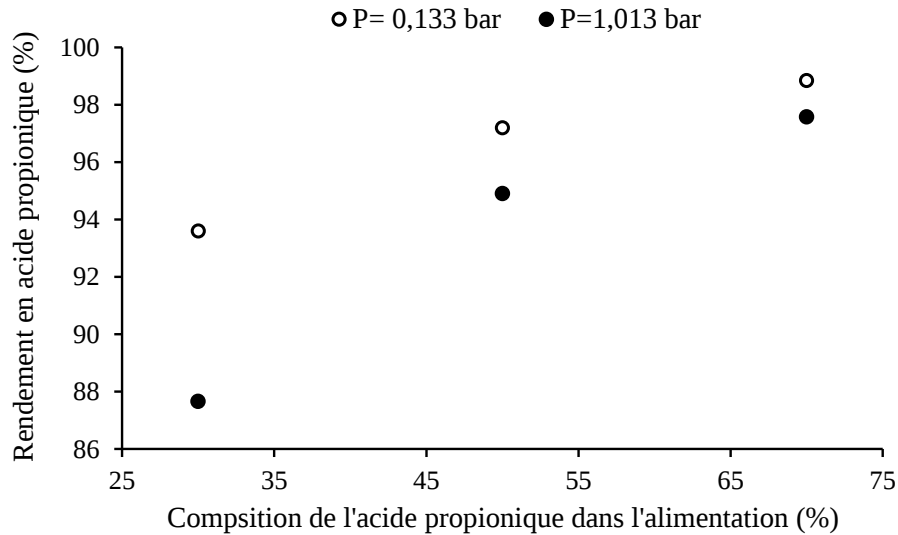


Figure III.25: Effet de la pression sur le rendement de l'acide propionique pour les différents cas de composition d'alimentation.

D'après la figure III. 25, on constate qu'à la pression de 0,1333 bar les taux de récupération de l'acide propionique sont plus élevés pour les trois cas de compositions étudiés. Ainsi, on note que plus la teneur en acide propionique dans le mélange d'alimentation est faible et plus le rendement est élevé.

b. Effet de nombre d'étages et de taux de reflux sur le rendement de l'acide propionique

L'étude de l'effet de nombre d'étages total et du taux de reflux de la colonne fonctionnant à la pression 0,1333 bar a été effectuée pour différentes compositions de mélange d'alimentation afin de définir les meilleurs paramètres de fonctionnement de la colonne de distillation pour maximiser le taux de récupération de l'acide propionique pur à 99,99% mol. Les résultats obtenus pour une composition d'eau en distillat proche de l'azéotrope sont présentés sur la figure III.26.

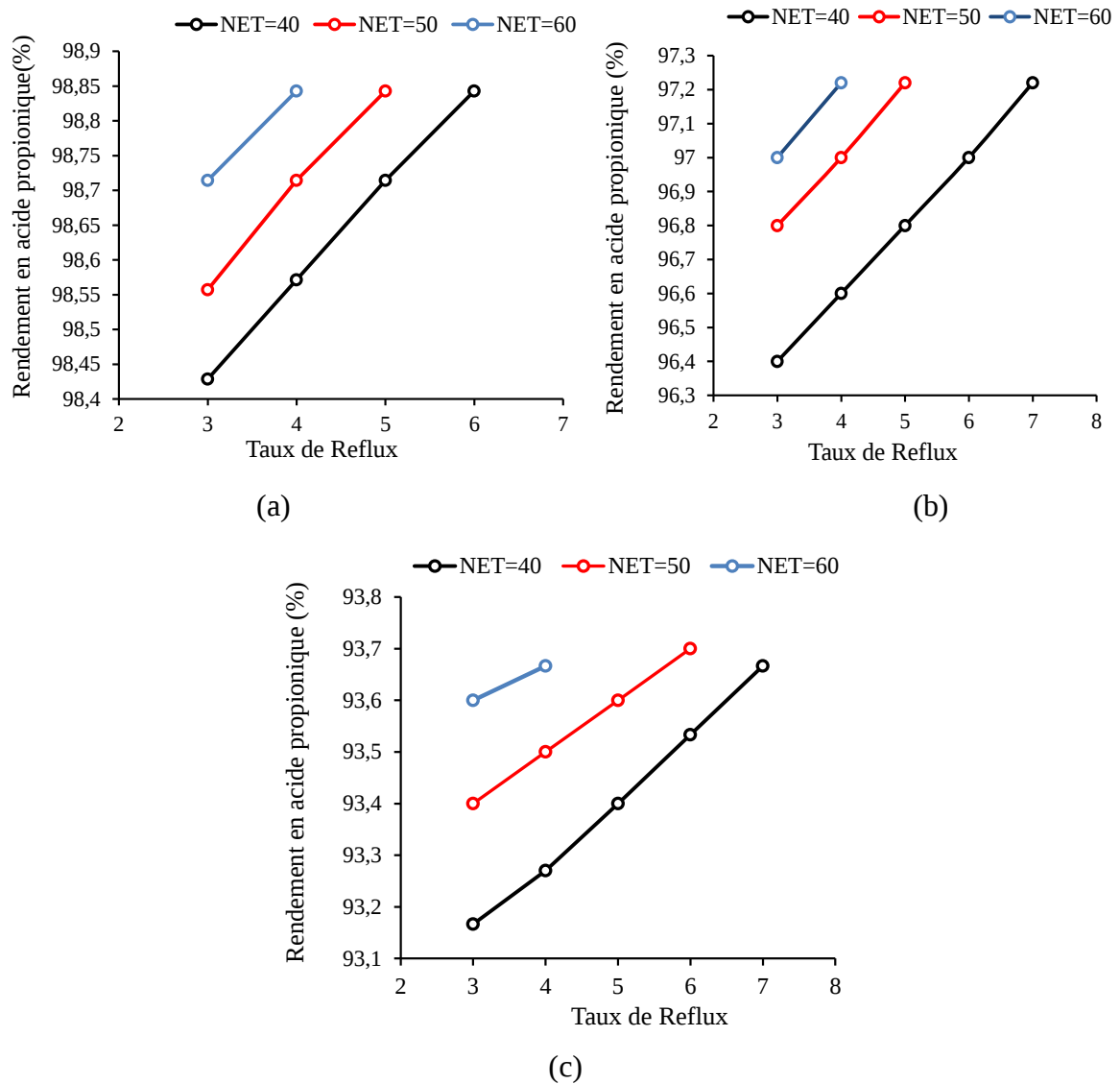


Figure III.26: Effet du nombre d'étages total sur le taux de récupération de l'acide propionique pur à 99,999% mol. pour différentes compositions d'acide propionique dans l'alimentation : (a) 30 % mol., (b) 50 % mol., (c) 70 % mol.

La figure III.26 montre que le taux de récupération de l'acide propionique augmente avec l'augmentation du taux de reflux pour un nombre d'étages fixe. Ainsi, pour un nombre d'étages élevé, le taux de reflux diminue de manière significative. Le rendement en acide propionique est nettement plus élevé lorsque la fraction molaire de l'acide propionique dans le mélange d'alimentation augmente de 30% à 50% molaire pour les mêmes valeurs de nombre d'étages et de taux de reflux, puisque la composition de l'azéotrope récupéré dans le distillat est riche en eau à 97,3% à la pression de séparation de 0,1333.

L'énergie fournie au rebouilleur de la colonne de distillation dépend du taux de reflux et de la composition de l'eau dans l'alimentation qui sera récupérée dans le distillat. Comme le

montre la figure III.27, l'énergie consommée est plus importante lorsque le mélange d'alimentation est riche en eau.

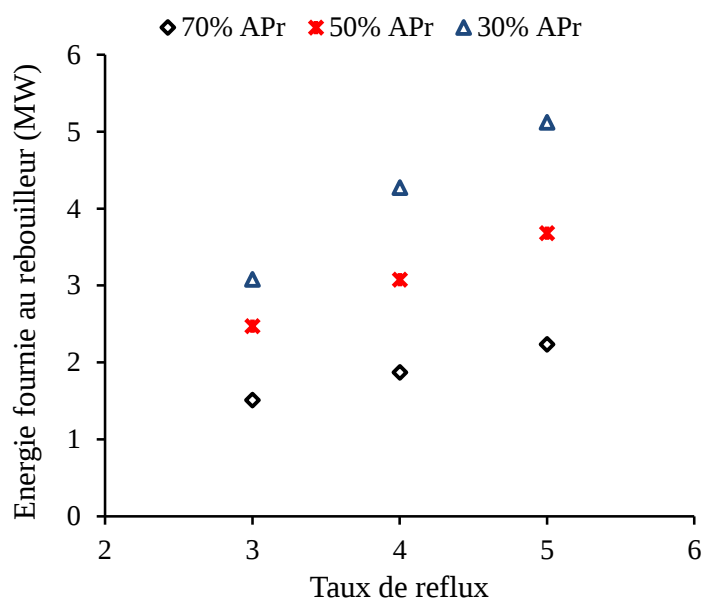


Figure III.27: Effet du taux de reflux sur l'énergie consommée dans la colonne de distillation à $N_T = 50$ étages fonctionnant à $P = 0,1333$ bar pour différentes compositions d'acide propionique dans l'alimentation.

Les meilleurs paramètres de fonctionnement obtenus à partir de l'analyse de sensibilité sont résumés dans le tableau III.12. On note que, le taux de récupération de l'acide propionique obtenu par distillation est proportionnel à la quantité de l'acide propionique présente dans le mélange à séparer. Pour une colonne de distillation fonctionnant à 0,1333 bar, le taux de récupération de l'acide propionique le plus élevé est atteint pour un mélange d'alimentation contenant 70% en acide propionique en consommant moins d'énergie.

La distillation à basse pression est largement utilisée comme méthode efficace pour séparer les mélanges azéotropiques sensibles à la pression dans les procédés industriels. Ce procédé a été appliqué pour la séparation de mélange binaire azéotrope acide propionique - eau. L'étude thermodynamique a montré que l'azéotrope binaire est sensible à la pression. Comme la limite d'azéotrope peut être déplacée en diminuant la pression, le rendement peut être augmenté.

Tableau III.12: Meilleurs Paramètres de fonctionnement de la colonne de distillation à basse pression pour la séparation du mélange acide propionique-eau.

Paramètres	Fraction molaire de l'eau dans l'alimentation (%)		
	70	50	30
Nombre d'étages total, N_T	50	50	50
Etage d'alimentation	25	25	25
Taux de reflux, R	5	5	5
Débit de résidu, B (kmole/h)	28,08	48,61	69,19
Rendement en acide propionique (%)	93,6	97,22	98,84
Débit de distillat, D (kmol/h)	71,92	51,39	30,81
Fraction molaire de l'eau dans le distillat (%)	97,33	97,30	97,37
Energie fournie au rebouilleur, Q_B (MW)	5,121	3,67	2,235
Energie soutirée au condenseur, Q_C (MW)	5,099	3,64	2,15

III.3.2 Séparation de l'acide propionique de l'eau par distillation extractive

La séparation de l'acide propionique à partir de l'eau peut être réalisée par distillation extractive en utilisant trois solvants : diméthyl formamide, diméthyl acétamide et sulfolane. Les meilleurs paramètres de fonctionnement de procédé permettant d'atteindre une pureté et un rendement élevés en acide propionique doivent être déterminés. Le tableau III.13 résume les propriétés physico-chimiques des différents solvants applicables en distillation extractive pour la purification de l'acide propionique [132].

En comparant entre les trois solvants présentés dans le tableau III.13, on remarque que la température de bulle de sulfolane est relativement élevée (287,3 °C) par rapport aux deux autres solvants ce qui nécessite une énergie assez grande à fournir pour sa régénération. Toutefois, le sulfolane ne forme pas d'azéotrope avec l'acide propionique à la pression atmosphérique comme c'est le cas pour le DMF et le DMA.

Tableau III.13: Propriétés physico-chimiques de diméthylformamide, diméthyl acétamide et de sulfolane.

Propriétés physico-chimiques	Solvants		
	Diméthylformamide DMF	N,N-diméthylacétamide DMA	Sulfolane
Masse molaire (g/mol)	73,09	87,12	120,17
Température d'ébullition (°C)	152,0	166,1	287,3
Masse volumique (kg/m ³)	946,86	938,85	1274,08

Les diagrammes binaires d'équilibre liquide-vapeur de l'acide propionique en présence des trois solvants envisagés ont été calculés par le modèle NRTL dont les paramètres d'interaction binaires ont été estimés par le modèle prédictif UNIFAC (tableau III.14) à la pression atmosphérique (figure III.28).

Tableau III.14: Paramètres d'interaction binaires du modèle NRTL des systèmes binaire acide propionique - sulfolane.

Système binaire	A ₁₂	A ₂₁	B ₁₂	B ₁₂	C ₁₂
Acide propionique-DMF	0	0	-107,90	-515,417	0,3
Acide propionique-DMA	0	0	-281,737	-433,143	0,3
Acide propionique-Sulfolane	0	0	191,581	-92,9019	0,3

Le diagramme d'équilibre liquide-vapeur du système acide propionique - sulfolane, montre que ce mélange se comporte de façon idéale en toute proportion et ne forme aucun azéotrope à la pression atmosphérique. De ce fait, le sulfolane a été choisi comme solvant pour la distillation extractive du mélange acide propionique - eau.

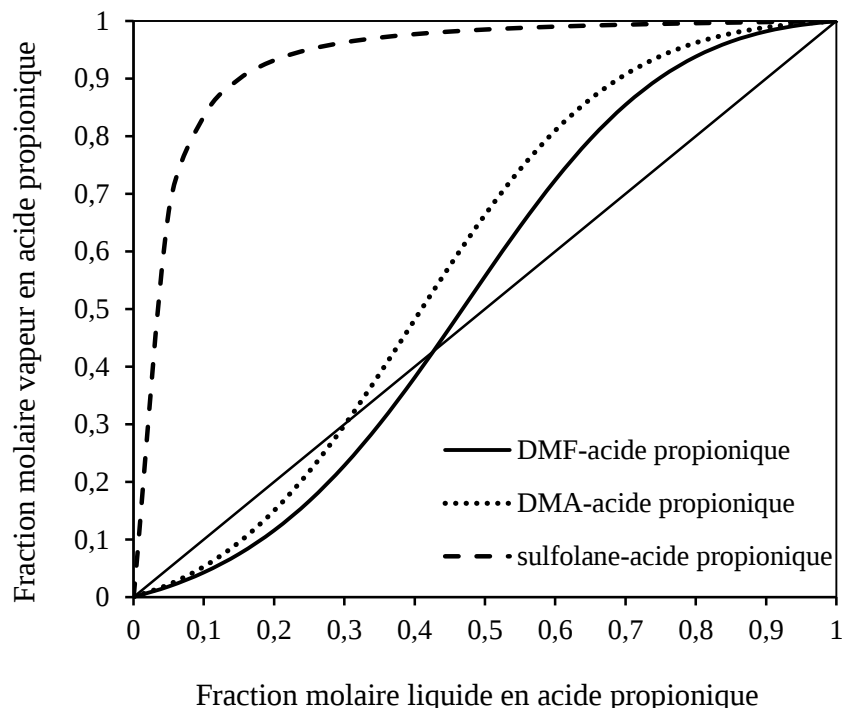


Figure III.28: Diagrammes d'équilibre liquide-vapeur calculés par le modèle NRTL des systèmes binaires : DMF-acide propionique, DMA-acide propionique et sulfolane -acide propionique à la pression atmosphérique.

III.3.2.1 Etude de l'effet du sulfolane sur le comportement thermodynamique du système acide propionique-eau

L'étude de l'effet de la concentration de solvant ajouté sur le comportement thermodynamique du système binaire acide propionique – eau a été réalisée afin d'évaluer l'efficacité de solvant.

a. Effet de la concentration du sulfolane sur l'équilibre liquide-vapeur

La figure III.29 montre l'évolution de la courbe d'équilibre du système binaire acide formique - eau en fonction de concentration du sulfolane ajouté. On remarque que, la courbe d'équilibre liquide-vapeur s'éloigne de plus en plus de la première bissectrice en augmentant la concentration en solvant. L'ajout de solvant favorise la séparation à partir d'une concentration de 10% molaire.

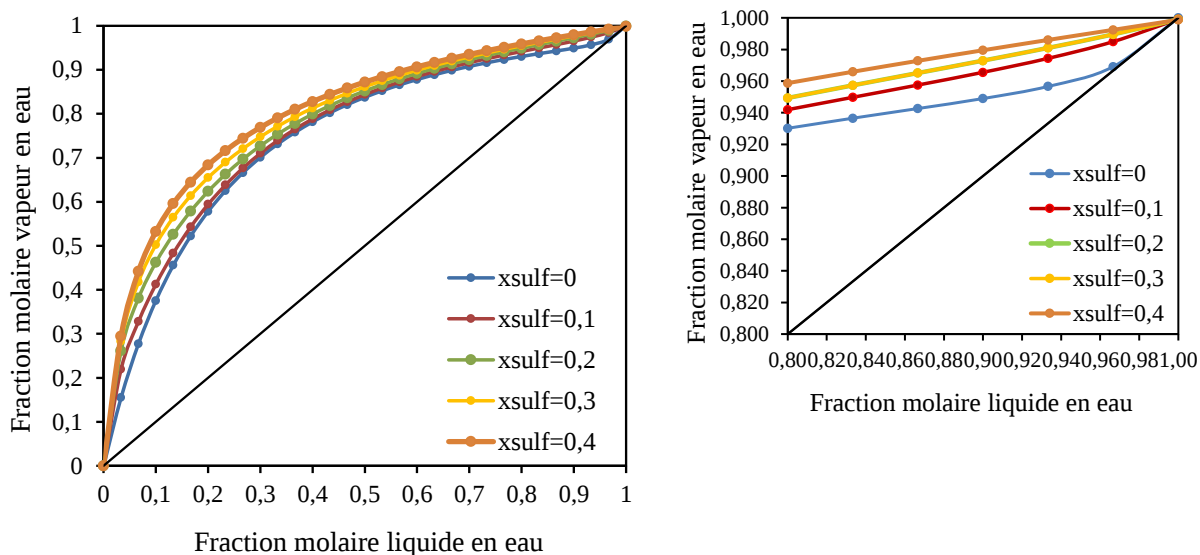


Figure III.29: Evolution de la courbe d'équilibre du système acide propionique-eau en présence de différentes concentrations en sulfolane.

b. Effet de la concentration du sulfolane sur la volatilité relative

L'étude de l'effet de la concentration du sulfolane liquide sur la volatilité relative de l'eau par rapport à l'acide propionique a été réalisée afin de déterminer la concentration minimale à laquelle l'azéotrope disparaît. L'évolution des courbes de volatilité relative en fonction de la fraction molaire de l'eau pour différentes concentrations de solvant ajouté dans le mélange eau (1) – acide propionique (2) est présentée sur la figure III.30.

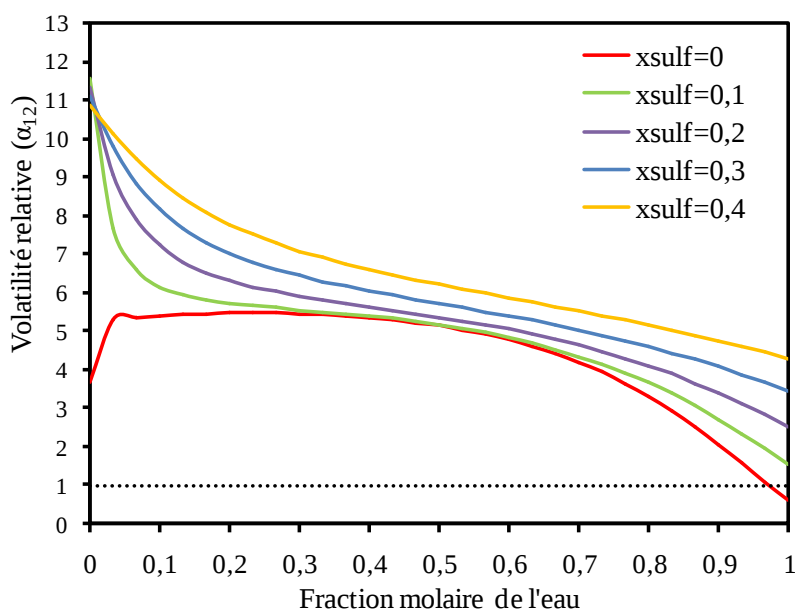


Figure III.30: Variation de la volatilité relative de l'eau par rapport à l'acide propionique α_{12} en présence de sulfolane à des différentes concentrations.

D'après la figure III.30, on remarque que la volatilité relative de l'eau par rapport à l'acide propionique en présence du solvant diminue lorsque la fraction molaire de l'eau augmente dans le mélange est ceci quelle que soit la concentration du solvant présent. Cette diminution est plus importante dans le domaine où la fraction molaire en eau est inférieure à 0,3. À partir de cette valeur, la volatilité relative devient presque constante dans le domaine allant jusqu'à 0,7 en fraction molaire en eau, puis elle diminue une seconde fois avec l'augmentation de la fraction molaire jusqu'à 1. L'effet de l'ajout de solvant sur la volatilité relative de l'eau est déterminant pour les mélanges riches en eau, ainsi au point azeotropique où la volatilité relative est égale à l'unité en absence de solvant, augmente jusqu'à 1,96 à partir d'une concentration égale à 10% en sulfolane puis à 2,84 à 20 % en sulfolane. Ce qui rend la séparation de ce mélange azéotropique facile par distillation extractive avec le sulfolane.

III.3.2.2 Etude de procédé de distillation extractive pour la récupération de l'acide propionique à partir de l'eau

La récupération de l'acide propionique à partir de son mélange avec de l'eau peut être réalisée par distillation extractive en utilisant le sulfolane comme solvant. L'eau pure est séparée dans le distillat de la colonne de distillation extractive et le solvant est régénéré après récupération de l'acide propionique dans la colonne de régénération. Pour éviter la corrosion au niveau de la colonne de régénération, la température de recyclage du solvant doit être inférieure à 230 °C (figure III.31). Par conséquent la régénération de solvant doit être réalisée au-dessous de la pression atmosphérique (0,254 bar).

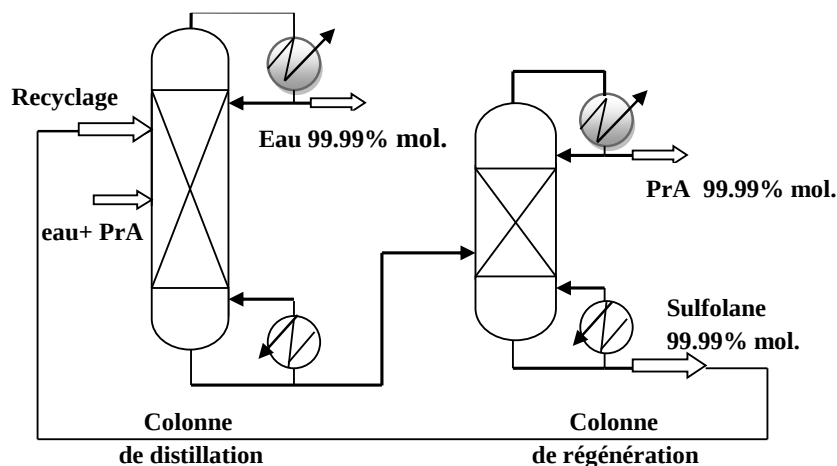


Figure III.31: Schéma du procédé de distillation extractive pour la purification de l'acide propionique.

Les meilleurs paramètres de fonctionnement des deux colonnes de distillation pour un débit d'alimentation de mélange d'alimentation de 100 kmole/h, sont fournis dans les tableaux III.15 et III.16.

Tableau III.15: Paramètres optimaux de la colonne de distillation extractive du mélange acide propionique-eau en utilisant le sulfolane

Paramètres	Fraction molaire de l'eau dans l'alimentation (%)		
	70	50	30
Nombre d'étage total, N_T	40	40	40
Etage d'alimentation	20	20	20
Taux de reflux, R	1,1	1,1	1,3
Débit de solvant, F_E (kmole/h)	20	18	10
Etage de l'alimentation ensolvant	10	10	10
Débit de distillat, D_1 (kmole/h)	70	50	30
Taux de récupération de l'eau (%mol.)	99,99	99,99	99,98
Pureté de l'eau dans le distillat (%mol.)	99,99	99,99	99,98
Débit de résidu, W_1 (kmole/h)	50	68	80
Energie fournie au rebouilleur, Q_B	1,54	1,084	0,741
Energie soutirée au condenseur, Q_C	-1,66	-1,187	-0,799

Les profils des fractions molaires des constituants le long de la colonne de distillation extractive pour chaque cas d'alimentation étudié sont illustrés sur la figure III.32.

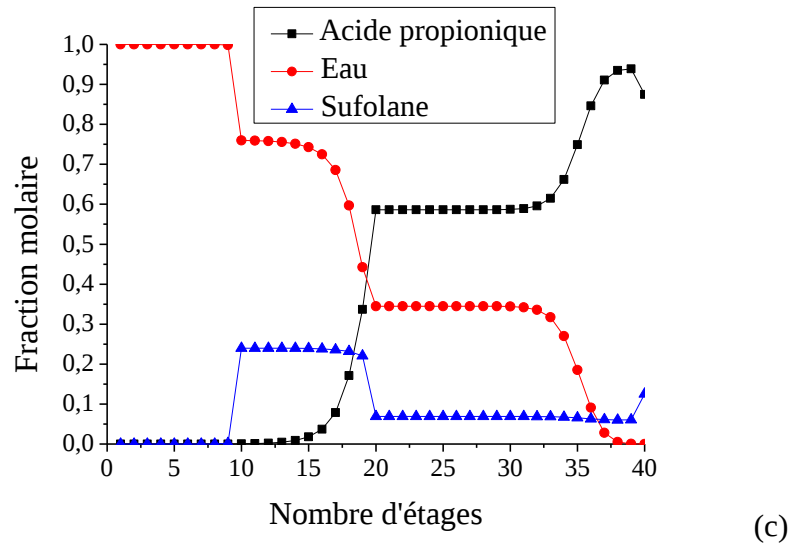
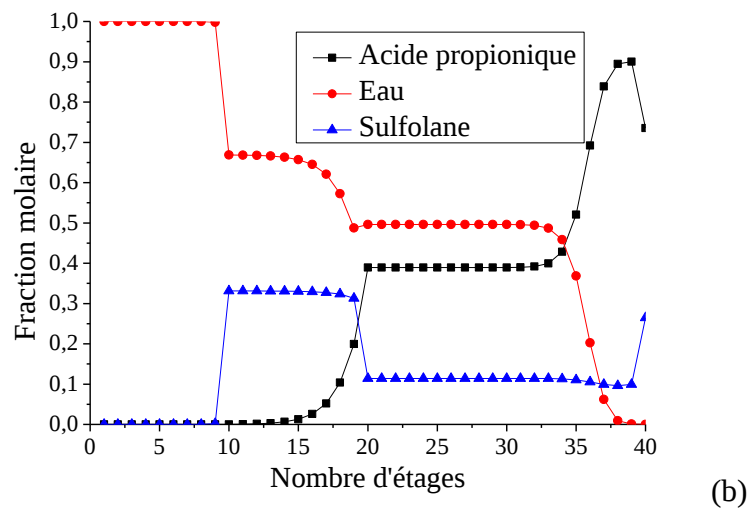
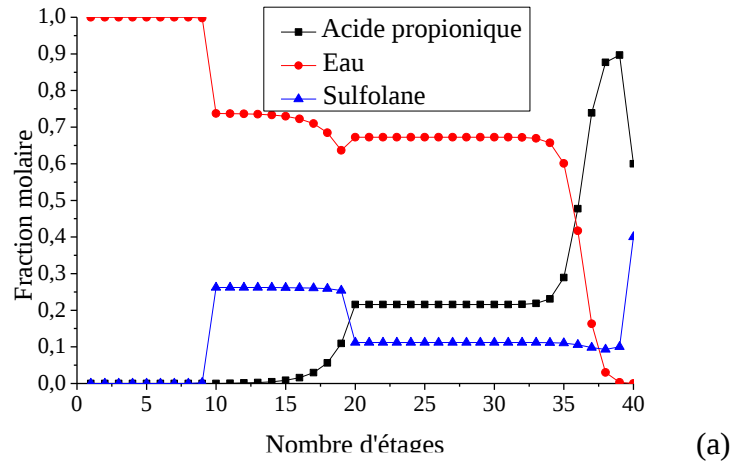


Figure III.32: Profils de composition de la colonne de distillation extractive du système acide propionique-eau en utilisant le sulfolane pour une alimentation contenant : (a) 30% mol., (b) 50% mol. et (c) 70%mol. en acide propionique.

L'analyse des profils de composition de la colonne de distillation extractive confirme que le nombre d'étages dans chaque cas étudié, ainsi que le débit d'alimentation en solvant sont suffisants pour atteindre les meilleures puretés en eau et un rendement de récupération maximal de l'eau dans le produit de distillat.

Tableau III.16: Paramètres optimaux de la colonne de régénération fonctionnant à la pression de 0,254 bar.

Paramètres	Débit d'alimentation (kmole/h)		
	50	68	80
Nombre d'étages total, N_T	9		
Etage d'alimentation, N_F	7		
Taux de reflux, R	1,3	0,5	1,4
Débit de distillat, D_2 (kmole/h)	30	50	70
Température de résidu ($^{\circ}\text{C}$)	229,30	229,28	229,40
Taux de récupération de l'acide propionique (%mol.)	99,97	99,99	99,99
Pureté de sulfolane dans le résidu (% mol.)	99,990	99,999	99,999
Pureté de l'acide propionique dans le distillat (% mol.)	99,97	99,99	99,99
Energie fournie au rebouilleur, Q_B (MW)	1,666	0,838	1,234
Energie soutirée au condenseur, Q_C (MW)	0,623	0,824	1,275

La distillation extractive du mélange eau - acide propionique en utilisant le sulfolane comme solvant permet d'atteindre une meilleure pureté en acide propionique de 99,99% molaire avec un rendement maximal de près de 99,99% en acide propionique dans les trois cas de mélange d'alimentation étudiés. Le solvant peut être récupéré avec une pureté élevée de 99,999% molaire et recyclé vers la colonne de distillation extractive.

III.3.3 Comparaison entre les procédés de distillation à basse pression et de distillation extractive pour la purification de l'acide propionique de l'eau

L'étude comparative entre les deux procédés envisagés pour la séparation de l'acide propionique de l'eau a montré que les deux procédés peuvent être appliqués pour la purification de l'acide propionique jusqu'à 99,97% molaire. Toutefois, le procédé à basse pression comporte une seule colonne fonctionnant à 0,133 bar, alors que le procédé de distillation extractive est constitué d'une séquence de deux colonnes : une colonne de distillation extractive nécessitant l'ajout de solvant et une colonne de régénération fonctionnant sous basse pression de 0,254 bar.

Dans le procédé de distillation à basse pression, l'acide propionique est obtenu pur à 99,99 % molaire dans le produit de fond et l'azéotrope formé à 97,37% en eau est obtenu dans le distillat de cette colonne. Il a été montré que le taux de récupération de l'acide propionique dépend de la composition du mélange d'alimentation et l'énergie consommée dans le procédé diminue avec l'augmentation de la fraction molaire de l'acide propionique dans l'alimentation.

Le mélange azéotropique obtenu en tête de la colonne de composition 97,37% molaire peut être neutralisé par une base forte pour minimiser la quantité d'acide propionique présente et ainsi répondre aux normes de rejet environnemental ou le réutiliser comme eau légèrement saline.

Un taux de récupération de l'acide propionique de 99,99% peut être atteint dans les deux procédés étudiés, cependant l'énergie requise pour la purification de l'acide propionique à partir d'un mélange contenant 70% en eau dans le procédé de distillation à basse pression est de 42% inférieure à celle consommée dans le procédé de distillation extractive. Alors que, pour un mélange contenant 30% en eau la distillation extraction nécessite une énergie de près de 56% inférieure à celle consommée dans le procédé de distillation à basse pression.

Tableau III.17: Comparaison entre les procédés de distillation à basse pression et de distillation extractive

Paramètres	Procédé à basse pression		Procédé de distillation extractive	
			Colonne DE / Colonne	
	Fraction molaire de l'eau dans l'alimentation (%)			
	30	70	30	70
Nombre d'étages total, N _T	50		40/9	
Pression de fonctionnement (bar)	0,1333		1,013/0,254	
Taux de reflux, R	5	5	1,1/1,3	1,3/1,4
Pureté en eau (% mol.)	97,37	97,33	99,98	99,99
Pureté en acide propionique (% mol.)	99,999	99,999	99,99	99,97
Taux de récupération d'eau (%)	99,99	99,99	99,98	99,99
Taux de récupération de l'acide propionique (%)	98,84	93,60	99,99	99,97
Energie fournie au rebouilleur, Q _B (MW)	2,235	5,121	1,975	3,206

III.4 Conclusion

La séparation des mélanges binaires azéotropiques acide formique -eau et acide propionique -eau a été réalisée en utilisant deux procédés différents. La distillation par balancement de pression est plus économique en énergie pour les mélanges riches en eau que la distillation extractive en utilisant le sulfolane. Tandis que, la distillation à basse pression reste plus avantageuse pour les mélanges riches en acide propionique que la distillation extractive.

Chapitre IV:

**Séparation des acides carboxyliques
à partir des solutions aqueuses
acides par le procédé de distillation
par balancement de pression**

V.1 Introduction

La séparation par distillation conventionnelle des systèmes ternaires composés des acides carboxyliques et de l'eau tels que : les mélanges acide formique - acide acétique - eau et acide formique - acide propionique - eau en produits de puretés élevées est difficile en raison de la présence d'azéotropes binaires et ternaires formant des barrières thermodynamiques qui divisent les diagrammes ternaires de distillation de ces systèmes en quatre régions de distillation distinctes. La distillation extractive est envisageable pour la séparation de ce type de mélange, toutefois le système binaire obtenu par distillation extractive à partir de ces mélanges ternaires, est soit azéotrope tel que : eau- acide formique ou soit peu idéal tel que : acide formique-acide acétique et acide acétique-eau (figure IV.1) ce qui rend la séparation par distillation difficile et coûteuse.

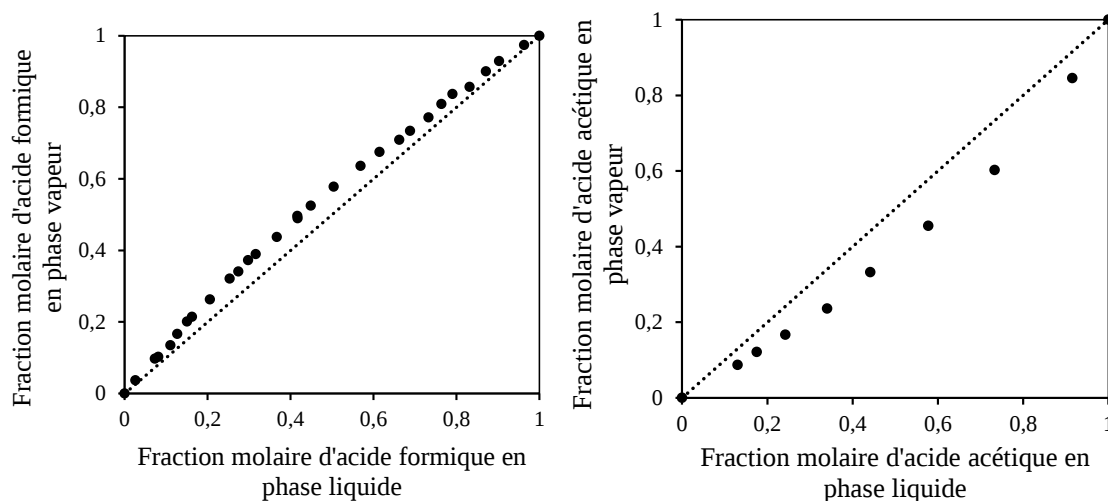


Figure IV.1: Equilibre liquide-vapeur expérimental des mélanges acides formique-acide acétique à 1,010 bar [25] (a) et acide acétique-eau 1,010 bar [25] (b).

IV.2 Conception de procédé de distillation par balancement de pression pour la séparation du mélange ternaire azéotropique acide formique-acide acétique-eau

Les données expérimentales de l'équilibre liquide-vapeur à des différentes pressions [85] du système ternaire acide formique-acide – acétique-eau montrent que l'azéotrope ternaire est sensible à la pression. Les résultats d'équilibre liquide-vapeur expérimental à la pression atmosphérique [133] et à la pression de 0,067 bar [134] montrent l'existence des azéotropes binaires et ternaires de compositions différentes à ces pressions (figure IV.2). Les résultats de Kushner [134] ont été confirmés par Tamir et Wisniack [45].

IV.2.1 Calcul thermodynamique de l'équilibre vapeur – liquide du système ternaire

Le modèle thermodynamique de coefficient d'activité UNIQUAC a été utilisé pour le calcul de l'équilibre liquide - vapeur du mélange azéotropique ternaire acide formique - acide acétique - eau. Les paramètres d'interaction binaires de ce modèle ont été régressés à partir des données d'équilibre liquide-vapeur expérimentales en utilisant l'outil Simulus Thermodynamic en minimisant l'écart entre les valeurs calculées et les données expérimentales.

Trois pressions ont été étudiées de 1,961 bar, 1,013 bar et 0,067 bar. A la pression atmosphérique, les données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur de Conti [133] pour ce système ont été considérées. A 0,067 bar, les données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur de Kushner [134] ont été utilisées. A la pression de 1,961 bar les paramètres d'interaction binaires du modèle UNIQUAC sont obtenus par régression des données expérimentales du système acide formique-eau à la pression 1,961 bar [135] et celles du système acide acétique-eau à 1,013 bar [130]. Pour le système binaire acide formique – acide acétique, les paramètres d'interactions binaires du modèle UNIQUAC ont été régressés à partir des données expérimentales de l'équilibre liquide-vapeur à des différentes pressions de 2,73 bar et 7,908 bar [31], de 0,266 bar [134] et 1,013 bar [45].

Les paramètres d'interaction binaires ajustés du modèle UNIQUAC obtenus par régression des données expérimentales sont fournis dans le tableau IV.1.

Les équilibres liquide-vapeur calculés par le modèle UNIQUAC en utilisant les paramètres binaires ajustés sont en bon accord avec les données d'équilibre expérimentales [85] pour le système acide formique-acide acétique-eau à des pressions de 1,013 bar et 0,067 bar. Les résultats sont présentés sur la figure IV.2.

Tableau IV.1: Paramètres d'interaction binaires du modèle UNIQUAC pour le système acide formique-eau-acide acétique.

Composant 1	Composant 2	P (bar)	A_{12}	A_{21}	RMS
Acide formique	Eau	1,961	-11,737	-528,292	/
Acide formique	Acide acétique		271,288	-146,404	
Eau	Acide acétique		51,320	-293,910	
Acide formique	Eau	1,013	-256,428	-368,524	0,0687
Acide formique	Acide acétique		271,288	-146,404	
Eau	Acide acétique		176,986	-293,910	
Acide formique	Eau	0,067	-170,320	-579,65	0,00003
Acide formique	Acide acétique		222,199	-202,918	
Eau	Acide acétique		498,443	-434,729	

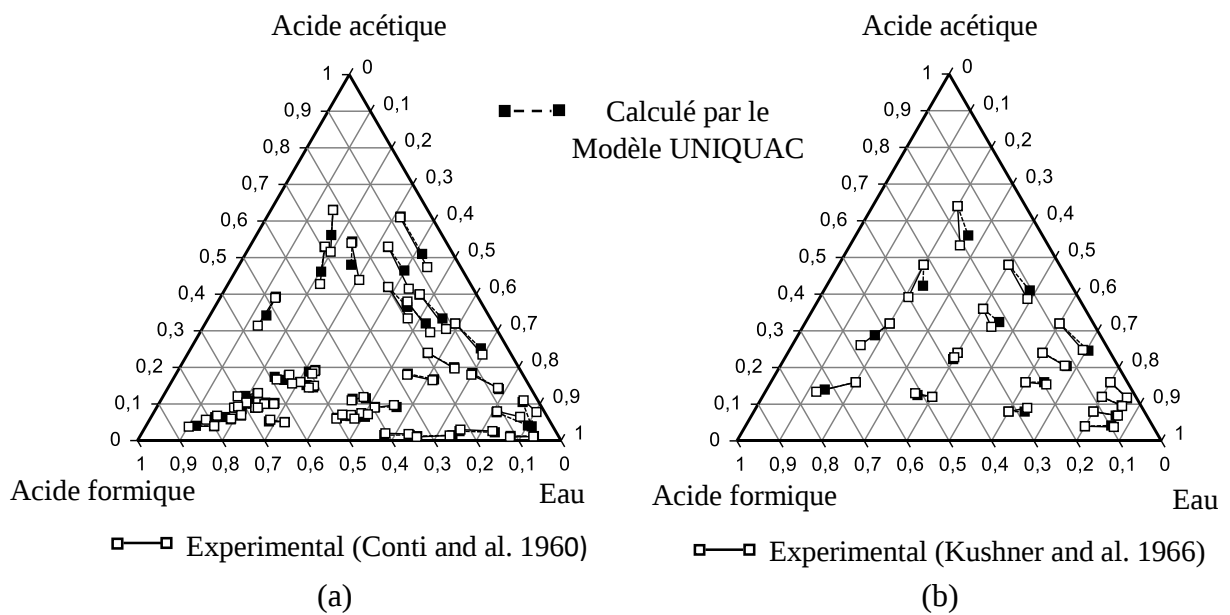


Figure IV.2: Équilibre liquide-vapeur expérimental [133-134] et calculé par le modèle UNIQUAC du mélange acide formique-acide acétique-eau à des pressions de 1,013 bar (a) et 0,067 bar (b).

Les diagrammes d'équilibre liquide-vapeur expérimentaux et calculés des systèmes binaires acide acétique-eau, acide formique-acide acétique et acide formique-eau sont présentés sur les figures IV.3- IV.5.

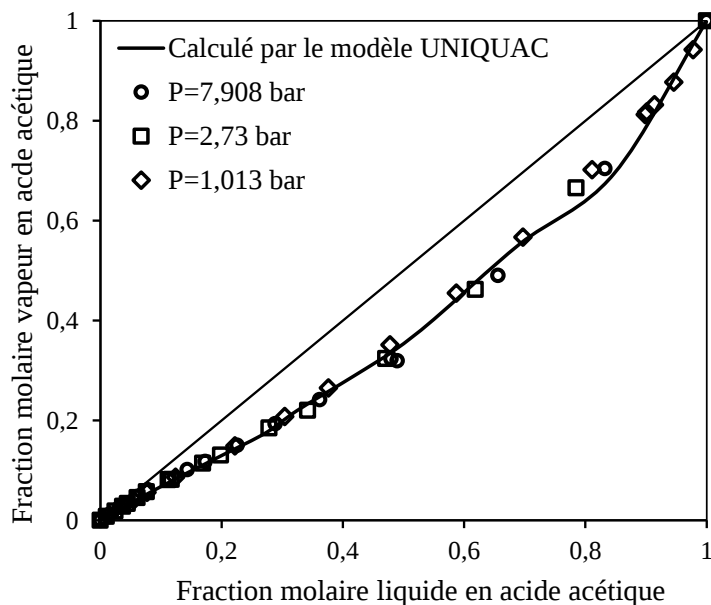


Figure IV.3: Équilibre liquide-vapeur calculé et expérimental pour le système acide acétique - eau à des pressions de 1,013 bar [130], 2,73 bar et 7,908 bar [32].

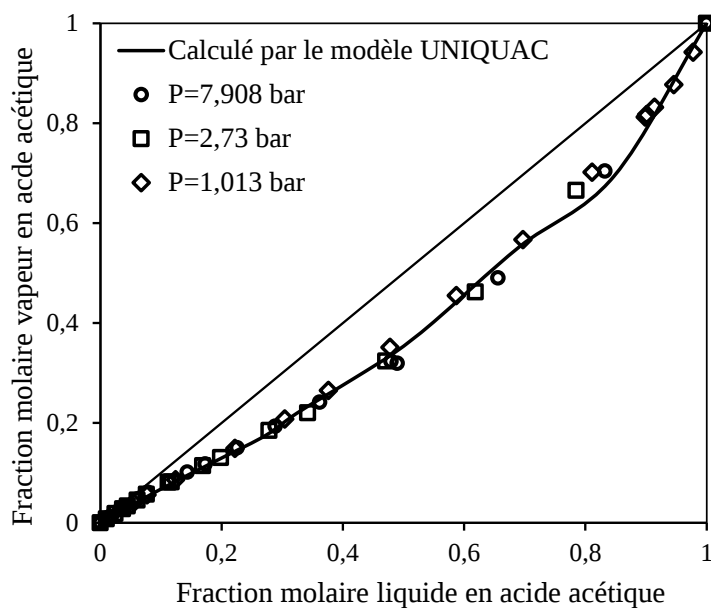


Figure IV.4: Équilibre liquide-vapeur calculé et expérimental du système acide formique-acide acétique à des pressions de 0,267 bar [134], 1,010 bar [39] et 1,013 bar [44].

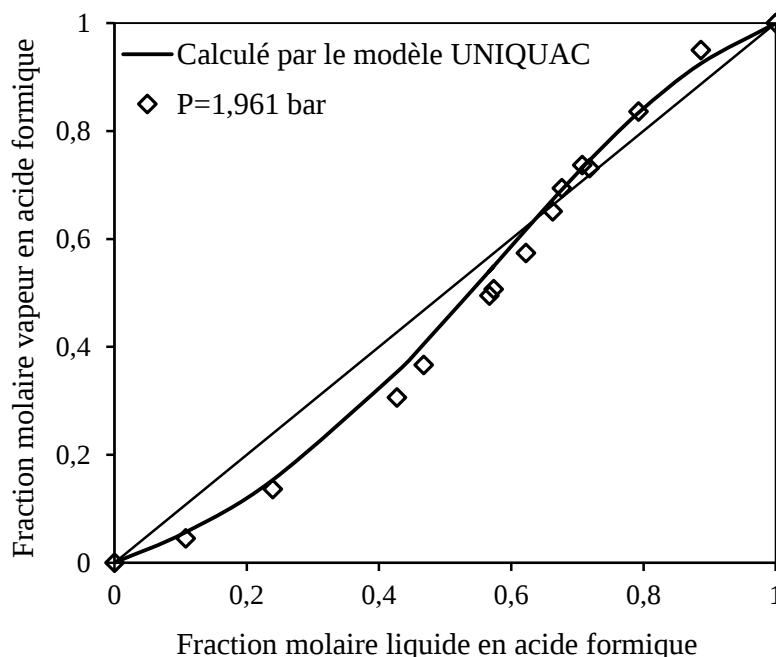


Figure IV.5: Équilibre vapeur-liquide calculé et expérimental [135] du système acide formique - eau à la pression de 1,961 bar.

Les données expérimentales de l'équilibre liquide-vapeur du système acide acétique-eau à des pressions de 1,013 bar, 2,73 bar et 7,908 bar montrent que le système n'est pas sensible à la pression, les courbes d'équilibre liquide -vapeur restent inchangées lorsque la pression varie. La courbe d'équilibre calculée par le modèle UNIQUAC avec les paramètres d'interaction binaires ajustés dans la plage de pression de fonctionnement comprise entre 1,013 bar et 7,908 bars est conforme aux courbes d'équilibre expérimentales. Les paramètres d'interaction binaires du modèle UNIQUAC obtenus peuvent être utilisés pour calculer l'équilibre liquide-vapeur du système acide acétique-eau à la pression de 1,961 bar.

Les données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur du système acide formique-acide acétique à des pressions de 0,266 bar, 1,01bar et 1,013 bar montrent que les courbes d'équilibre liquide-vapeur restent inchangées à ces pressions. L'équilibre liquide-vapeur calculé par le modèle UNIQUAC en utilisant les paramètres d'interaction binaires adaptés dans la plage de pression comprise entre 0,266 bar et 1,013 bar est bien corrélé avec les données expérimentales. De ce fait, les paramètres d'interaction binaires obtenus par régression peuvent prédire correctement l'équilibre liquide-vapeur dans ce domaine de pression.

La figure IV.5 montre que l'équilibre liquide-vapeur calculé en utilisant les paramètres d'interaction binaires ajustés à la pression de 1,961 bar est conforme aux données expérimentales[134].

Comme le montre le tableau IV.2, la composition de l'azéotrope ternaire calculée par le modèle UNIQUAC change avec la pression, ce qui confirme que l'azéotrope ternaire est sensible à la pression. Lorsque la pression passe de 1,013 bar à 1,961 bar, la fraction molaire de l'acide acétique diminue considérablement et le point azéotropique ternaire se déplace vers le point azéotropique binaire. Par conséquent, les deux régions de distillation au-dessus de l'azéotrope ternaire deviennent plus larges (figure IV.6 (c)). A la pression atmosphérique, le point azéotropique ternaire s'éloigne de l'azéotrope binaire dans le diagramme ternaire et, par conséquent, les deux régions de distillation situées en dessous du point azéotropique ternaire deviennent plus larges (figure IV.6 (b)). Donc, la séparation du système azéotropique acide formique-acide – acétique-eau par distillation par balancement de pression est possible.

Tableau IV.2: Variation de la composition de l'azéotrope ternaire en fonction de la pression.

Pression (bar)	Composition de l'azéotrope ternaire (% mol.)		
	Acide formique	Eau	Acide acétique
1,013	49,3	36,4	14,3
0,065	29,6	45,9	24,5
1,961	67,0	31,0	02,0

CHAPITRE IV: Séparation des acides carboxyliques à partir des solutions aqueuses acides par le procédé de distillation par balancement de pression

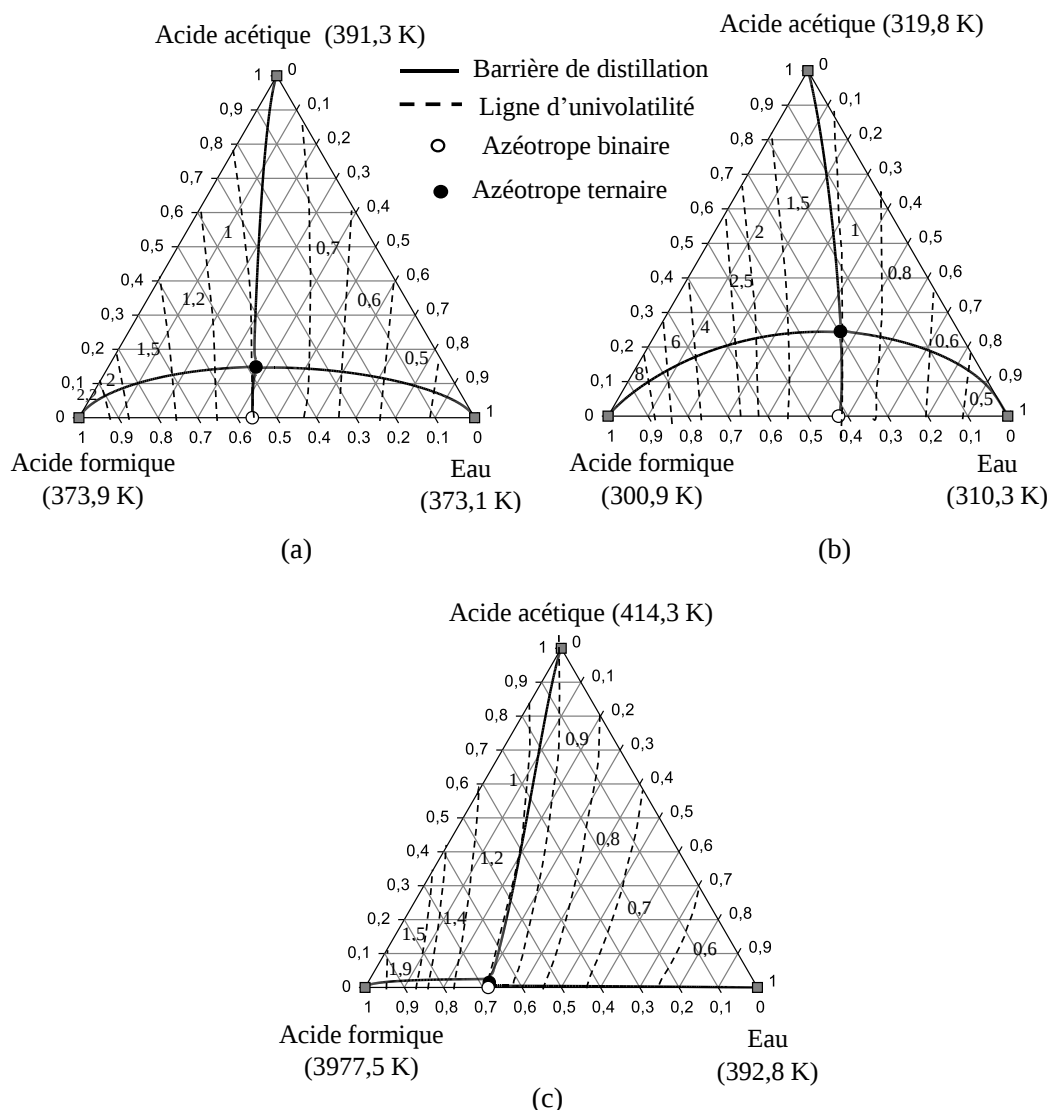


Figure IV.6: Diagrammes ternaires des barrières de distillation et de courbes d'isovolatilité de mélange acide formique (1)– eau (2) - acide acétique (3) à $P = 1,013 \text{ bar}$ (a), $P = 0,067 \text{ bar}$ (b) et $P = 1,961 \text{ bar}$ (c).

L'acide formique, l'acide acétique et l'eau peuvent être récupérés du mélange ternaire par distillation en utilisant une séquence de colonnes de distillation fonctionnant à des pressions différentes. Pour chaque colonne fonctionnant à une pression donnée, les points d'alimentation, de distillat et de produit de fond appartiennent à la même région de distillation dans le diagramme ternaire du système acide formique-acide acétique - eau. Le mélange récupéré dans la première colonne est séparé dans une deuxième colonne en modifiant la pression de fonctionnement permettant de déplacer la barrière de distillation

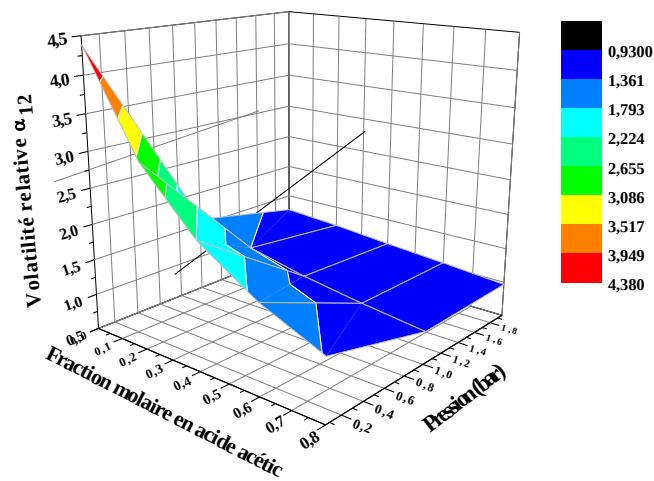
et ainsi déplacer le point d'alimentation dans une autre région de distillation où la séparation est possible pour obtenir le deuxième produit avec une pureté élevée.

IV.2.2 Évolution de la volatilité relative de l'acide formique en fonction de la pression

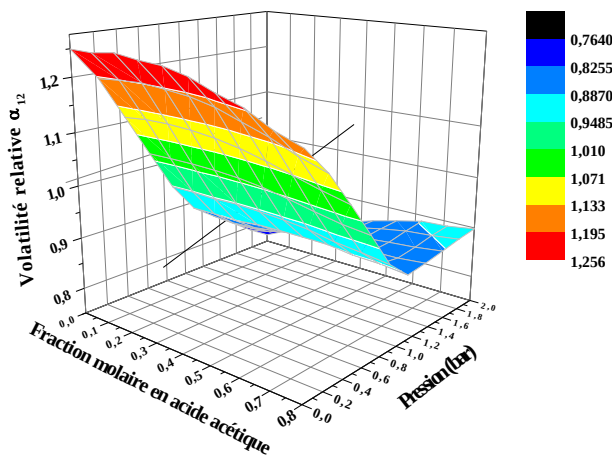
L'étude de la volatilité relative de l'acide formique par rapport à l'eau α_{12} a été réalisée pour différents rapports molaires acide formique/eau. Dans chaque cas d'étude, le rapport molaire acide formique/eau a été fixé et la fraction molaire de l'acide acétique ainsi que la pression ont été modifiées pour déterminer l'effet de ces paramètres sur la volatilité relative. Les résultats sont présentés dans la figure IV.7, où les rapports molaires acide formique/eau sont fixés à 4, 1 et 0,25 (figures IV.7 (a)-(c)).

D'après la figure IV.7, on constate que la volatilité relative α_{12} augmente avec l'augmentation du rapport des fractions molaires acide formique/eau, et plus la teneur en acide acétique dans le mélange ternaire est faible, plus la séparation par distillation est facile pour récupérer l'acide formique dans le distillat. La pression a un effet significatif sur la volatilité relative α_{12} , en particulier dans le cas où l'alimentation est riche en acide formique par rapport à l'eau, car la volatilité relative est plus élevée à basse pression. Lorsque le mélange ternaire contient les mêmes fractions molaires d'acide formique et d'eau, la récupération de l'acide formique de ce mélange par distillation est difficile et devient impossible lorsque la pression augmente. Lorsque la fraction molaire de l'acide acétique dans ce mélange équimolaire augmente, l'effet de la pression sur la volatilité relative α_{12} n'est pas significatif et la séparation de l'acide formique par distillation est donc difficile. Lorsque le rapport molaire de l'acide formique à l'eau est égal à 1/4, la volatilité relative α_{12} est inférieure à 1, quelles que soient la pression et la fraction molaire de l'acide acétique.

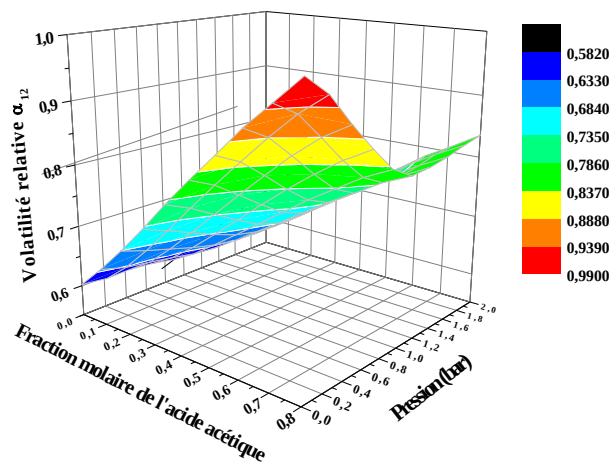
La volatilité relative α_{21} est donc supérieure à 1,1, ce qui indique que l'eau est récupérée dans le distillat. Dans ce cas, la récupération de l'eau par distillation est favorisée à des pressions supérieures à la pression atmosphérique (figure IV.7 (c)). Lorsque le mélange ternaire est riche en acide acétique, ce dernier peut être récupéré par distillation comme la volatilité relative de l'eau par rapport à l'acide acétique $\alpha_{23} > 1,1$.



(a)



(b)



(c)

Figure IV.7: Evolution de la volatilité relative α_{12} en fonction de la pression et la fraction molaire de l'acide acétique dans le mélange ternaire pour les rapports de : (a) acide formique/eau = 4, (b) acide formique/eau = 1 et (c) acide formique/eau = 0,25.

La volatilité relative α_{23} est légèrement sensible à la pression de distillation et atteint des valeurs élevées à la pression atmosphérique (figure IV.8).

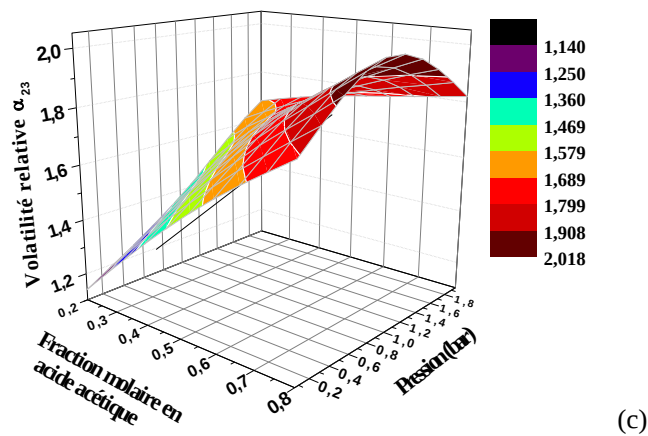
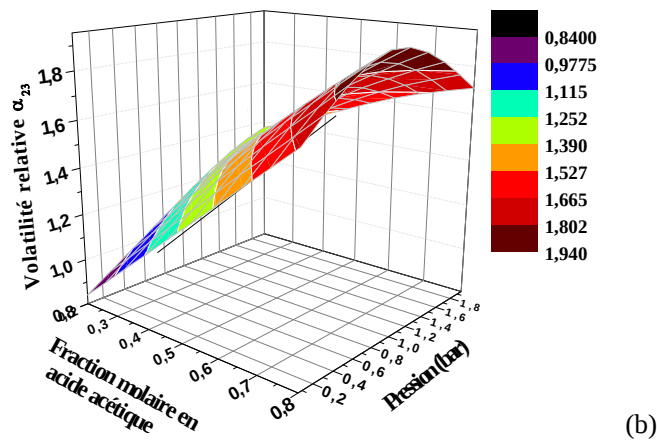
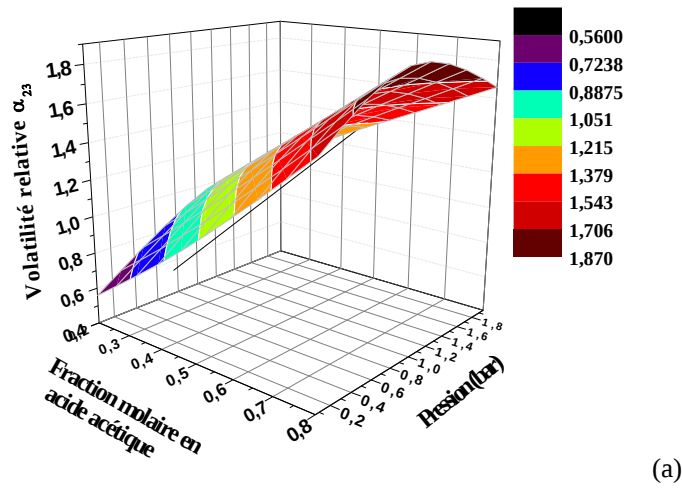


Figure IV.8:Évolution de la volatilité relative de l'eau par rapport à l'acide acétique α_{23} avec la pression et la fraction molaire de l'acide acétique dans le mélange ternaire pour le rapport de : (a) acide formique/eau = 4, (b) acide formique/eau = 1 et (c) acide formique/eau = 0,25.

IV.2.3 Analyse de sensibilité des paramètres de fonctionnement du procédé de distillation par balancement de pression

La séparation du mélange ternaire acide formique-acide acétique-eau a été réalisée en utilisant le procédé PSD pour trois cas de composition d'alimentation (tableau IV.3), afin de définir l'effet de la concentration de chaque composant dans le mélange d'alimentation sur les paramètres de fonctionnement et les paramètres de performance tels que : la pureté, le taux de récupération des trois produits et l'énergie consommée dans le procédé PSD.

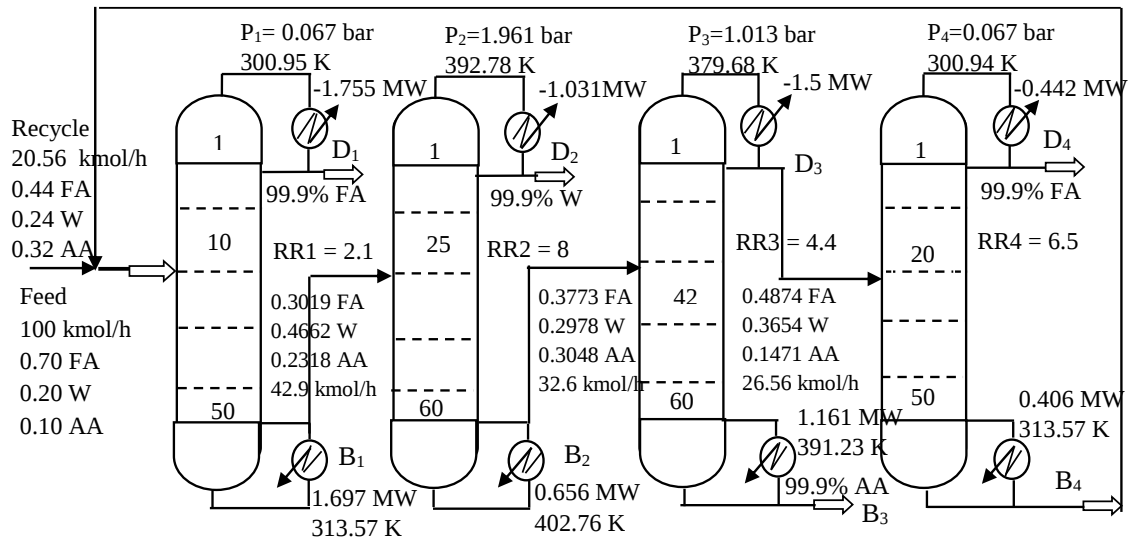
Tableau IV.3: Différentes compositions de mélange d'alimentation du procédé PSD

Composition (%mol.)	Cas 1	Cas 2	Cas 3
Acide formique	70	30	30
Acide acétique	10	10	60
Eau	20	60	10

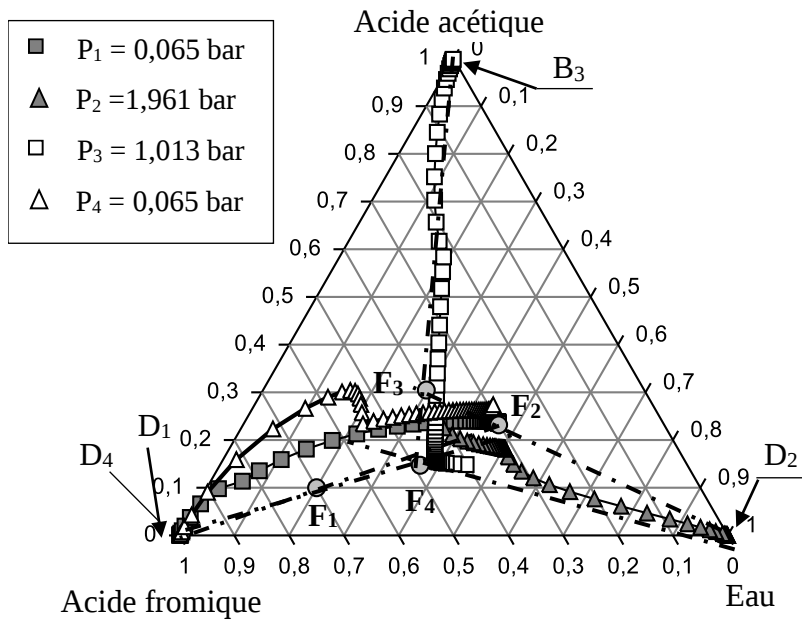
L'analyse de sensibilité des paramètres de fonctionnement du procédé de distillation par balancement de pression (PSD) a été effectuée par simulation pour évaluer les performances du procédé et déterminer les meilleurs paramètres de design. La pression de fonctionnement de chaque colonne du procédé PSD a été déterminée en se basant sur l'équilibre liquide-vapeur calculé à des différentes pressions. Trois configurations de procédé PSD ont été proposées pour les trois cas d'étude de la composition de mélange d'alimentation (figure IV.9(a)-IV.11(a)). Ainsi, en fonction de la composition du mélange ternaire, la pression de fonctionnement de la colonne de distillation peut être définie.

L'acide formique peut être récupéré dans le distillat à une pression de 0,067 bar dans le cas d'un mélange riche en acide formique. Cependant, l'acide acétique peut être séparé dans le produit de fond à la pression atmosphérique lorsqu'il est présent à une concentration élevée dans le mélange ternaire. L'eau peut être récupérée à la pression atmosphérique ou à une pression de 1,961 bar lorsque le mélange ternaire est riche en eau. Les meilleurs paramètres de conception obtenus par l'analyse de sensibilité sont présentés sur les schémas de procédé PSD (figures IV.9(a)-IV.11(a)), ainsi les profils de composition de chaque colonne des schémas de séparation sont illustrés dans les figures IV.9(b)-IV.11(b).

CHAPITRE IV: Séparation des acides carboxyliques à partir des solutions aqueuses acides par le procédé de distillation par balancement de pression



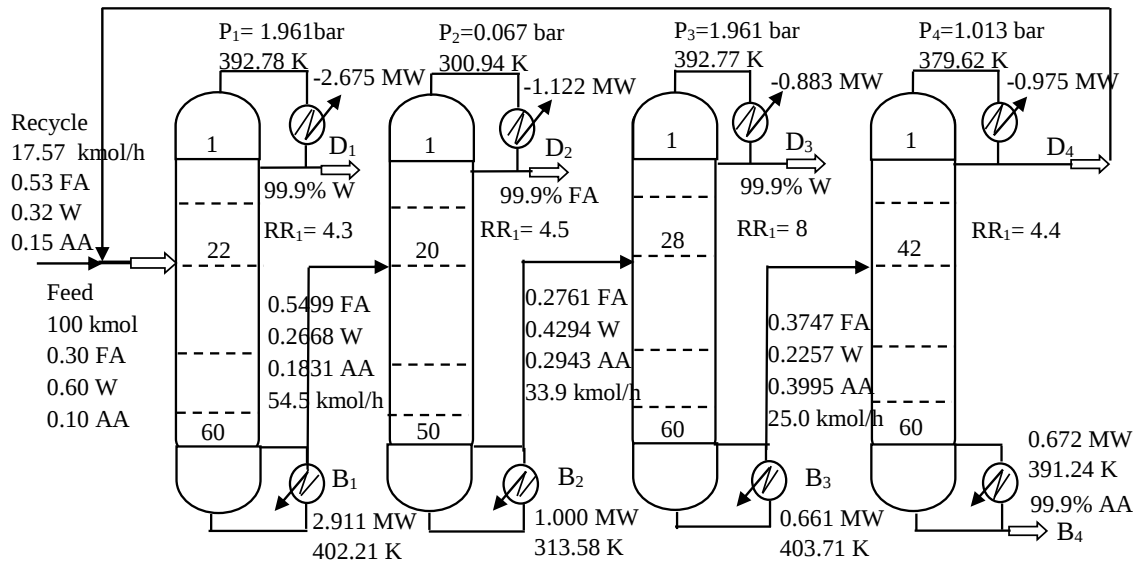
(a)



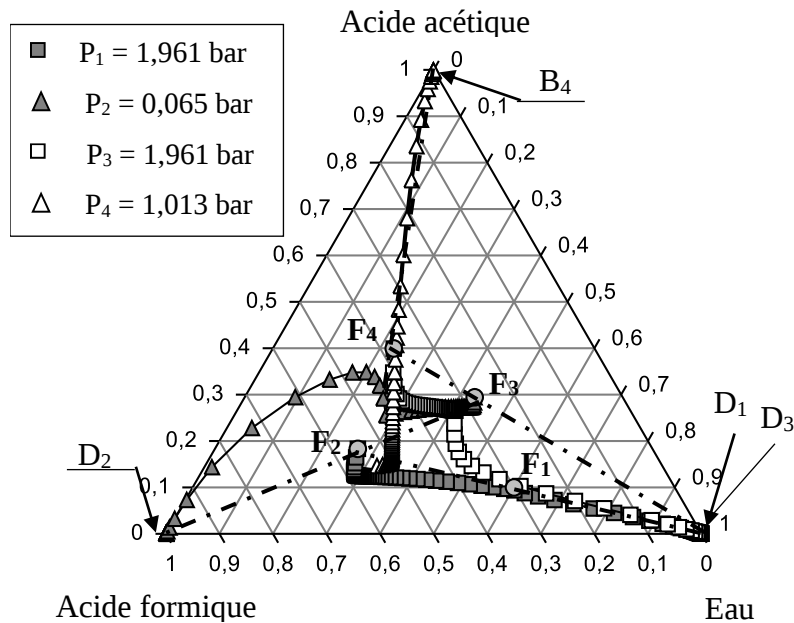
(b)

Figure IV.9: Paramètres optimaux du procédé de distillation par balancement de pression pour un mélange d'alimentation contenant 70 % molaire en acide formique, 20 % molaire en eau et 10 % molaire en acide acétique (a) et profils de composition le long des colonnes du procédé PSD (b).

CHAPITRE IV: Séparation des acides carboxyliques à partir des solutions aqueuses acides par le procédé de distillation par balancement de pression



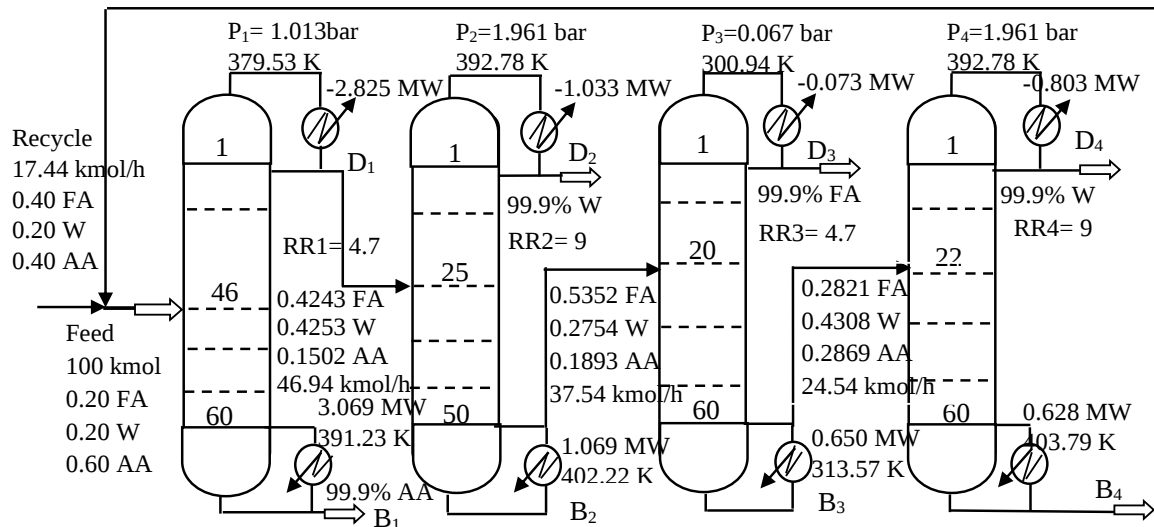
(a)



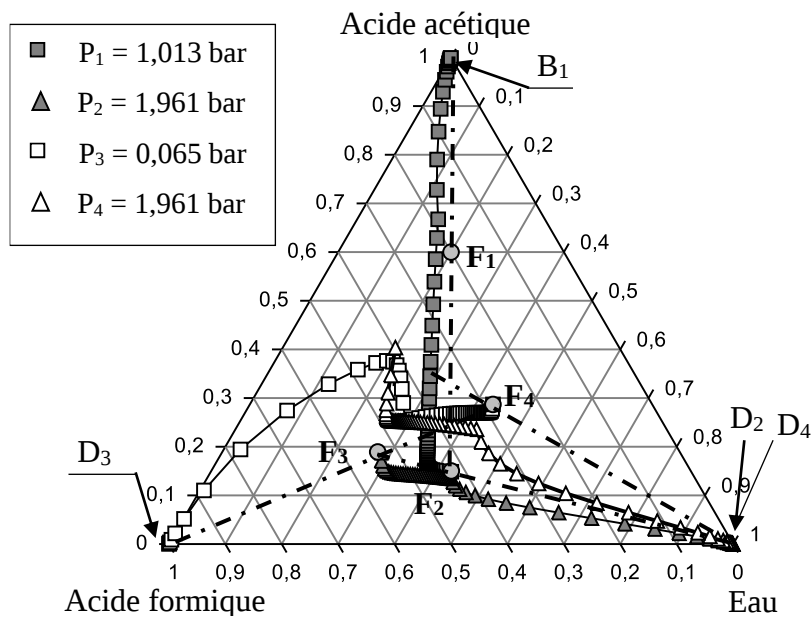
(b)

Figure IV.10: Paramètres optimaux du procédé de distillation par balancement de pression pour un mélange d'alimentation contenant 30 % molaire en acide formique, 60 % molaire en eau et 10 % molaire en acide acétique (a) et profils de composition le long des colonnes du procédé PSD (b).

CHAPITRE IV: Séparation des acides carboxyliques à partir des solutions aqueuses acides par le procédé de distillation par balancement de pression



(a)



(b)

Figure IV.11: Paramètres optimaux du procédé de distillation par balancement de pression pour un mélange d'alimentation contenant 20 % molaire en acide formique, 20 % molaire en eau et 60 % molaire en acide acétique (a) et profils de composition le long des colonnes du procédé PSD (b).

La composition du mélange d'alimentation et la pression de fonctionnement des colonnes influent sur le taux de reflux. Lorsque la composition de l'alimentation s'approche de celle de l'azéotrope à une pression donnée, le taux de reflux augmente. Dans le premier cas de composition de mélange d'alimentation, la séparation de l'acide formique avec une pureté élevée de 99,9 % molaire nécessite un taux de reflux plus grand dans la première colonne que dans la dernière colonne du procédé PSD fonctionnant à la même pression de 0,067 (figure IV.9 (a)). Cependant, l'énergie consommée diminue lorsque le débit du distillat récupéré dans chaque colonne du procédé PSD diminue. Dans ce cas, l'acide formique est séparé deux fois dans le distillat des première et dernière colonnes, avec des taux de récupération de 81,57% et 46,37% respectivement (figure IV.12). La séparation de l'acide formique nécessite environ 54 % de l'énergie totale consommée dans l'ensemble du procédé, puisque l'acide formique est présent en forte concentration dans le mélange ternaire.

Dans le deuxième cas, l'eau est séparée deux fois dans le distillat de la première et la troisième colonne fonctionnant à une pression de 1,961 bar avec des taux de récupération de 75,83 % et 61,2 % respectivement. L'énergie consommée pour récupérer l'eau représente environ 68 % de l'énergie totale fournie dans l'ensemble du procédé (figure IV.12).

Dans le troisième cas, l'acide acétique est récupéré dans le produit de fond de la première colonne fonctionnant à une pression de 1,013 bar avec un taux de récupération de 88,46%. L'énergie consommée pour obtenir l'acide acétique avec une pureté de 99,9 % molaire est d'environ 56% de l'énergie totale fournie dans l'ensemble du procédé PSD (figure IV.12).

Dans les trois cas étudiés, le taux de reflux est presque indépendant de la composition de l'alimentation pour séparer l'acide acétique avec une pureté de 99,9 % molaire dans le produit de fond des colonnes fonctionnant à une pression de 1,013 bar.

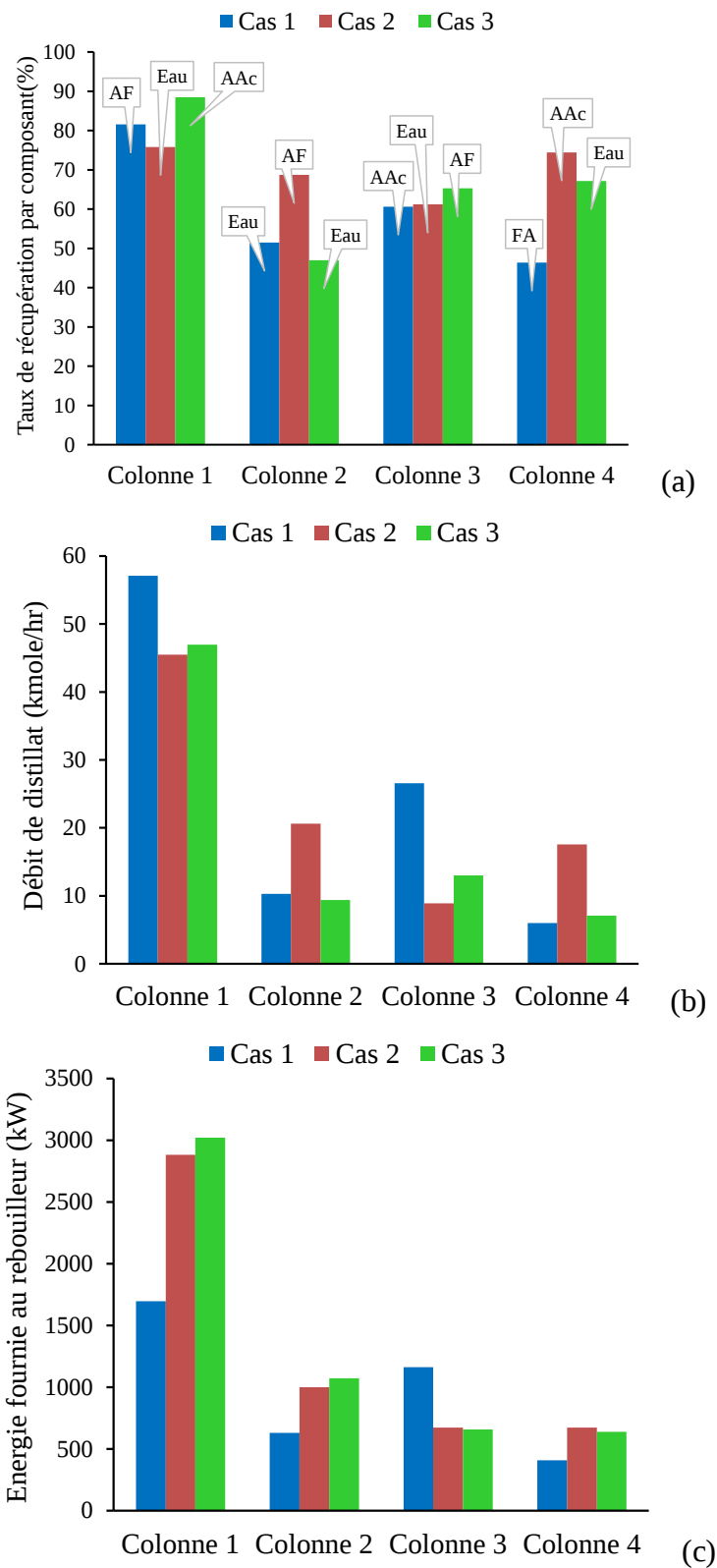


Figure IV.12: Taux de récupération de chaque composant du mélange d'alimentation (a), débit du distillat (b) et énergie consommée (c) dans chaque colonne du procédé PSD pour les trois cas étudiés.

Le taux de récupération total de chaque composant du mélange ternaire et l'énergie totale consommée dans le procédé PSD dans chaque cas étudié sont résumés dans le tableau IV.4

D'après les résultats obtenus, on constate que l'acide formique de haute pureté peut être récupéré avec un rendement de plus de 90 % lorsqu'il est présent à 70 mol.% dans le mélange d'alimentation en consommant moins d'énergie comparé au deux autres cas étudiés, où l'eau et l'acide acétique sont présents dans le mélange ternaire à 60 mol.%. Dans ces cas, des taux de récupération allant jusqu'à 90 % d'eau et d'acide acétique peuvent être atteints avec une pureté élevée de 99,9 % molaire.

L'énergie totale consommée dans le cas 2 pour séparer l'acide acétique est légèrement inférieure à celle utilisée dans le cas 3 pour récupérer l'eau.

Tableau IV.4: Résultats de simulation de procédé de distillation par balancement de pression du mélange azéotrope acide formique-acide acétique-eau.

Spécifications		Cas 1	Cas 2	Cas 3
Taux de récupération total (%)	Acide formique	90,14	68,67	65,00
	Eau	51,50	90,67	82,50
	Acide acétique	60,30	74,27	88,46
Energie totale soutirée aux condenseurs, Q_C (kW)		-4727,8	-5655,6	-5391,7
Energie totale consommée, Q_B (kW)		3908,3	5244,4	5416,7

La distillation par balancement de pression est basée sur la variation de pression pour déplacer les barrières de distillation qui empêchent la séparation des produits avec les puretés désirées. L'étude thermodynamique a montré que les azéotropes ternaires et binaires sont sensibles à la pression. Comme ces barrières peuvent être déplacées en changeant la pression, une séquence de colonnes avec changement de pression peut être utilisée.

L'étude de procédé de distillation par balancement de pression pour séparer le mélange ternaire azéotropique acide formique-acide acétique-eau a été réalisée pour trois

cas de composition de mélange d'alimentation. L'évolution de la composition azéotropique du système ternaire acide formique – eau-acide acétique à des différentes pressions a permis de déterminer la pression de fonctionnement des colonnes du procédé PSD. L'analyse de sensibilité des paramètres clés du procédé PSD a été effectuée pour déterminer les meilleurs paramètres de fonctionnement permettant d'obtenir des produits avec des puretés et taux de récupération élevés avec en consommant moins d'énergie.

IV.3 Séparation du mélange ternaire azéotropique acide formique-acide propionique-eau

L'étude de l'équilibre thermodynamique liquide-vapeur du système acide formique-acide propionique-eau à la pression atmosphérique a été réalisée par Kushner [134]. Les résultats obtenus par Kushner ont été confirmés par Tamir et Wisniack [45] qui ont démontrés la présence d'un azéotrope ternaire à la température de 107,5°C contenant 42% mol. en eau, 54% mol. en acide formique et 4% mol. en acide propionique et de deux azéotropes binaires acide formique-eau à 42% mol. en eau et acide propionique-eau à 95% mol. en eau à la pression atmosphérique.

Donc, la séparation par distillation conventionnelle du système acide propionique-acide formique-eau en trois produits de hautes puretés est impossible en raison de la présence d'azéotropes binaires et ternaire qui divisent le diagramme ternaire en quatre régions de distillation distinctes. La distillation extractive est envisageable pour la séparation du mélange acide formique-acide propionique-eau en constituants purs, toutefois le solvant utilisé doit être capable d'éliminer l'eau complètement du mélange acide formique- acide propionique pour pouvoir les séparer par distillation dans une seconde colonne de distillation. D'après le diagramme d'équilibre liquide-vapeur du mélange acide formique -acide propionique présenté sur figure IV.13, on note que ce système se comporte presque de façon idéale à la pression atmosphérique sur tout l'intervalle de composition d'acide formique et la courbe d'équilibre représente un azéotrope tangentiel à proximité de sommet de l'acide formique, ce qui rend la purification de l'acide formique par distillation difficile et coûteuse.

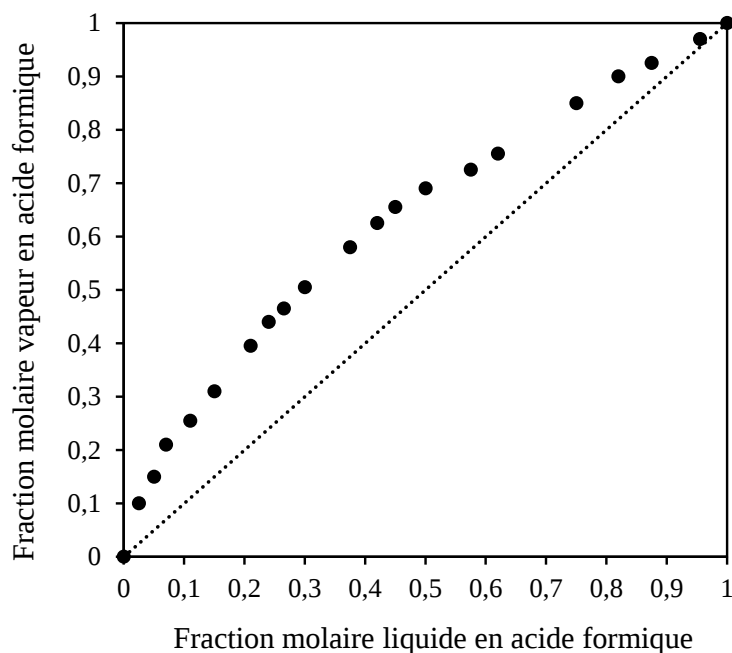


Figure IV.13: Équilibre liquide-vapeur expérimental du mélange acide formique-acide propionique à 1,01 bar [45].

Les données expérimentales de l'équilibre liquide- vapeur à différentes pressions [85] des systèmes binaires acide formique -eau et acide propionique-eau montrent que les azéotropes binaires formés sont sensibles à la pression d'où la séparation du système acide formique- acide propionique-eau par balancement de pression est faisable. Pour déplacer les barrières de distillation, deux pressions de fonctionnement des colonnes de distillation ont été choisies, la pression atmosphérique et la pression de 0,1333 bar, à partir des données expérimentales fournies dans Gmehling et Onken [85]. Les paramètres d'interaction binaires du modèle NRTL sont déterminés par régression des données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur du mélange ternaire acide formique- acide propionique-eau [45] à la pression atmosphérique. A basse pression de 0,1333 bar, les paramètres du modèle NRTL ont été ajustés à partir des données expérimentales des systèmes binaires acide : formique-eau [130], acide propionique-eau [32] et acide formique-acide propionique [32].

La séparation du mélange ternaire acide formique-acide propionique-eau a été réalisée en utilisant le procédé PSD et le procédé de distillation extractive pour trois cas de composition de mélange d'alimentation afin de définir l'effet de la concentration de chaque

composant dans le mélange d'alimentation sur les paramètres de fonctionnement et les paramètres de performance tels que : la pureté, le taux de récupération des trois produits et d'énergie consommée dans les deux procédés étudiés.

IV.3.1 Conception du procédé de distillation par balancement de pression pour la séparation du mélange ternaire acide formique-acide propionique-eau

IV.3.1.1 Calcul d'équilibre liquide-vapeur du mélange ternaire acide formique-acide propionique-eau

La régression des paramètres binaires du modèle NRTL a été réalisée en minimisant la fonction objectif de la déviation moyenne quadratique (Equation III.1) dans Aspen plus V.10.

Les paramètres d'interaction binaires du modèle NRTL ont été réajustés en utilisant des données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur [45] à la pression atmosphérique, ces paramètres sont fournis dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5: Paramètres d'interaction binaires du modèle NRTL pour le système acide propionique-eau-acide formique à la pression atmosphérique.

Binaire (1-2)	A ₁₂	A ₂₁	B ₁₂	B ₂₁	C ₁₂	RMS (%)
Acide formique-acide propionique	0,093	0	355,62	172,987	0,82	0,116
acide formique-eau	45218,3	-2,586	-2,86 E+6	725,017	0,6	
Acidepropionique - eau	77371,2	3,273	1,46 E+6	-505,457	0,85	

Les équilibres liquide-vapeur calculés et expérimentaux sont représentés sur la figure IV.14. Les résultats d'équilibre liquide-vapeur calculé par le modèle NRTL en utilisant les paramètres binaires ajustés à la pression atmosphérique sont en bon accord avec ceux expérimentaux [45] pour le système acide formique-acide propionique-eau.

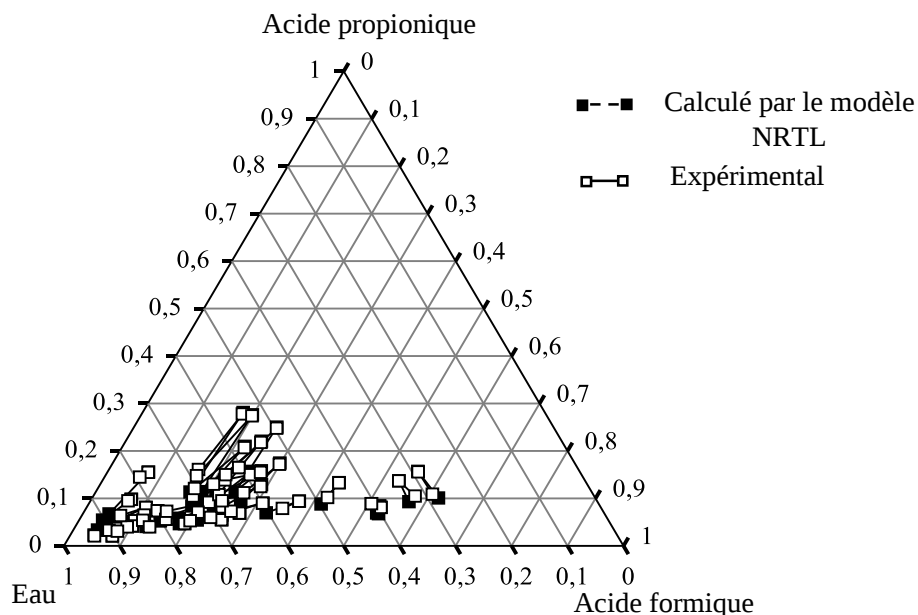


Figure IV.14: Équilibre liquide-vapeur expérimental [45] et calculé du mélange ternaire acide formique-acide propionique-eau à la pression de 1,013 bar.

L'équilibre liquide – vapeur (ELV) du mélange acide formique - acide propionique - eau à basse pression de 0,1333 bar a été calculé par le modèle NRTL. Les paramètres d'interaction binaires ont été régressés dans Aspen Plus V10 en utilisant les données expérimentales ELV des mélanges binaires en minimisant l'écart entre les données calculées et les données expérimentales de l'équilibre ELV. Les paramètres d'interaction binaire régressés du modèle NRTL sont fournis dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6: Paramètres d'interaction binaires du modèle NRTL pour le système acide formique-eau-acide propionique à la pression de 0,1333 bar.

Binaire (1-2)	A_{12}	A_{21}	B_{12}	B_{21}	C_{12}
Acide formique-acide propionique	-0,837	-4,263	1000	1000	-0,111
Acide formique-eau	475,785	-4,288	1000	1000	0,0514
Acide propionique-eau	22,049	-1,306	-1000	1000	0,3357

Les diagrammes d'équilibre liquide-vapeur expérimentaux et calculés des systèmes binaires acide formique-eau, acide propionique-eau et acide formique-acide propionique sont présentés dans les figures IV.15- IV.16.

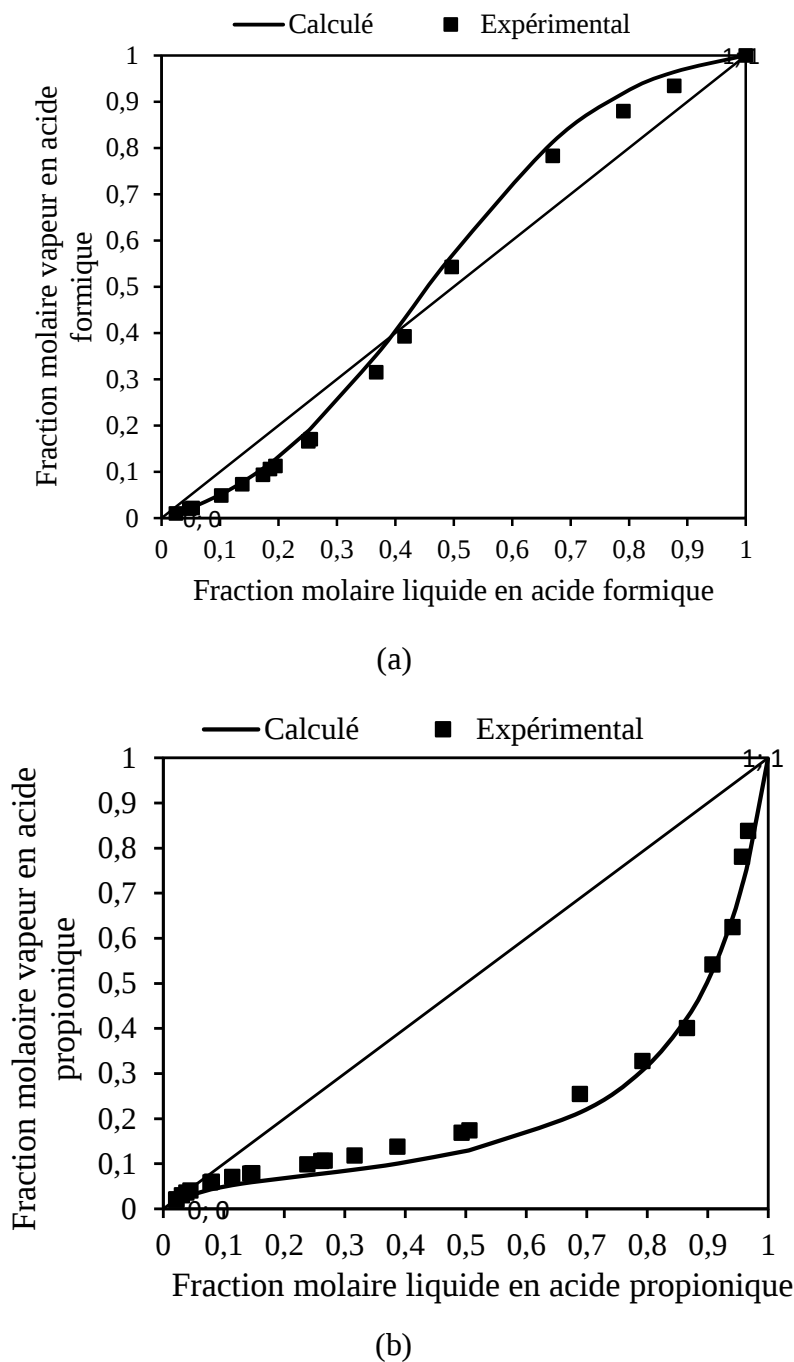


Figure IV.15: Équilibre liquide-vapeur calculé et expérimental à la pression de 0,1333 bar pour les systèmes : (a) acide formique – eau [130] et (b) acide propionique – eau [134].

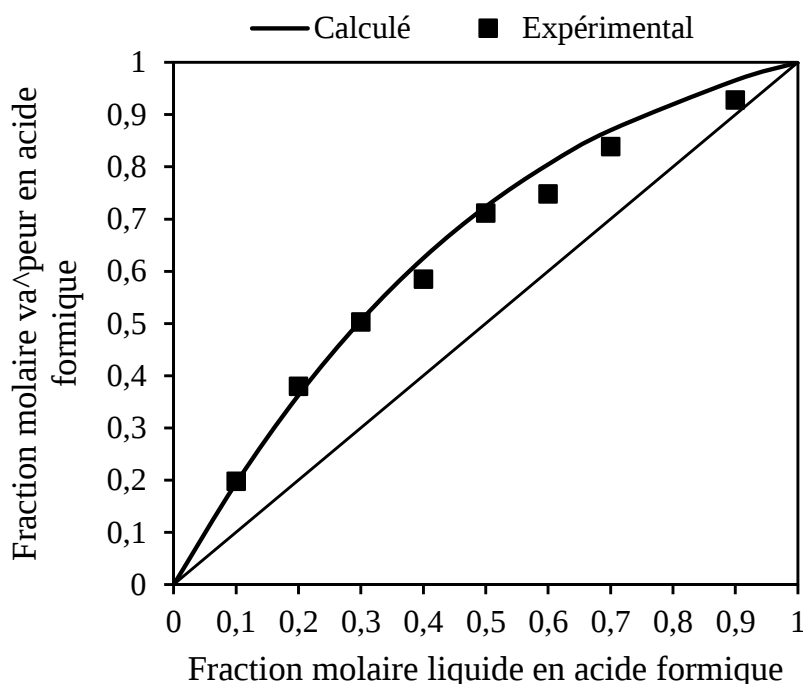


Figure IV.16:Équilibre liquide-vapeur calculé et expérimental [135] du système acide formique - acide propionique à la pression de 1,013 bar.

Les données expérimentales de l'équilibre liquide-vapeur du système acide propionique-acide formique montrent que ce système se comporte de façon idéale à la pression atmosphérique. Les études expérimentales de l'équilibre liquide-vapeur isotherme à la température de 302,99 K [136] et à 343,2 K [38]montrent que ce système n'est pas sensible à la pression, puisque les courbes d'équilibre liquide-vapeur restent inchangées lorsque la température varie (figure IV.17).

Les équilibres liquide-vapeur calculé à partir des paramètres binaires régressés du modèle NRTL sont en bon accord avec ceux expérimentaux [85] pour le système ternaire à la pression de 1,013 bar et pour les systèmes binaires à 0,1333 bar.

Les barrières de distillation du système ternaire acide propionique - acide formique - eau généré à partir des paramètres d'interaction binaires régressés du modèle NRTL sont présentées sur la figure IV.18.

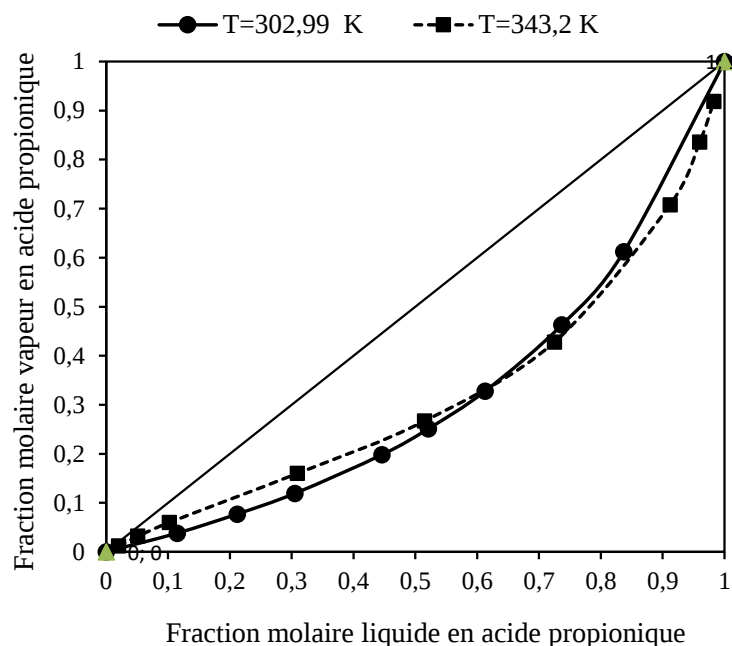


Figure IV.17: Équilibre liquide -vapeur isotherme expérimental pour le système acide formique - acide propionique à la température de 302,99 K [136]et 343,2 K [38].

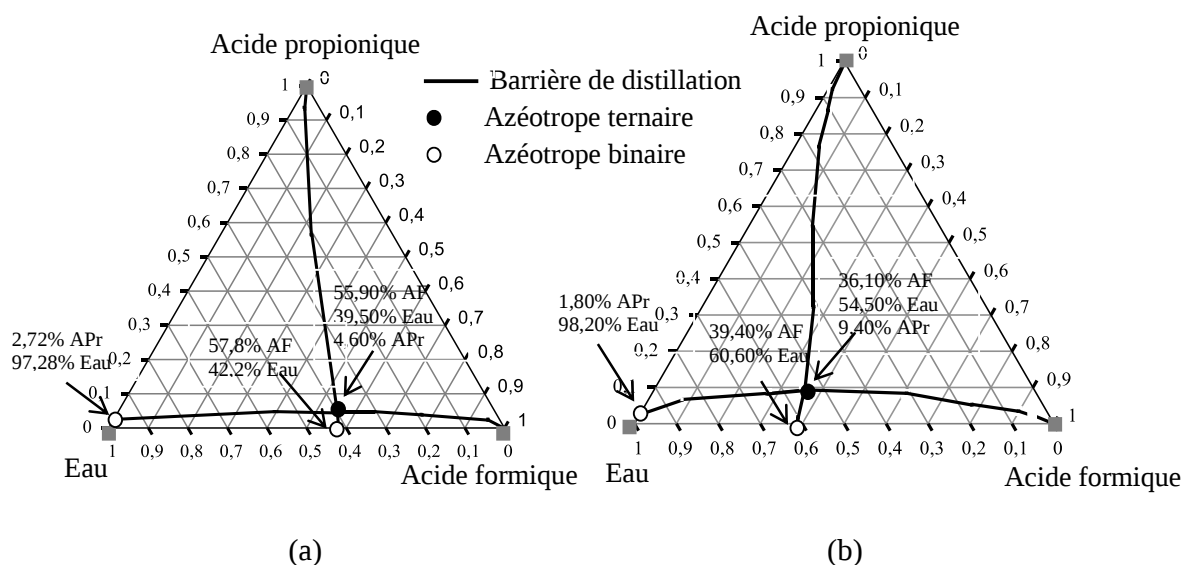


Figure IV.18:Barrière de distillation du système ternaire acide formique - eau –acide propionique à $P= 1,013$ bar (a) et $P= 0,1333$ bar (b).

Comme le montre le tableau IV.7, la composition de l'azéotrope ternaire calculée par le modèle NRTL changent avec la pression, ce qui confirme que l'azéotrope ternaire est sensible à la pression. Lorsque la pression passe de 1,013 bar à 0,1333 bar, la fraction

molaire de l'acide propionique augmente et le point azéotropique ternaire se déplace loin vers le point azéotropique binaire eau-acide formique. Et donc, les deux régions de distillation au-dessous de l'azéotrope ternaire deviennent plus larges (figure IV.18 (b)). Par conséquent, la séparation du système azéotropique acide formique-acide propionique-eau par distillation par balancement de pression est possible.

Tableau IV.7: Variation de la composition de l'azéotrope ternaire en fonction de la pression.

Pression (bar)	Composition de l'azéotrope ternaire (% molaire)		
	Acide formique	Eau	Acide propionique
1,013	55,90	39,50	4,60
0,1333	36,10	54,50	9,40

La séparation du mélange ternaire acide formique-acide propionique-eau a été réalisée en utilisant le procédé PSD pour trois cas de composition d'alimentation étudiés (tableau IV.8) afin de définir l'effet de la concentration de chaque composant dans le mélange d'alimentation sur les paramètres de fonctionnement et de performance du procédé PSD.

Table IV.8: Différentes compositions du mélange d'alimentation étudiées

Composition d'alimentation (% molaire)	Cas 1	Cas 2	Cas 3
Acide formique (1)	70	20	20
Acide propionique (2)	10	60	20
Eau (3)	20	20	60

L'acide formique, l'acide propionique et l'eau peuvent être récupérés du mélange ternaire en utilisant une séquence de colonnes de distillation fonctionnant à des pressions différentes. Pour chaque colonne fonctionnant à une pression donnée, l'alimentation, le distillat et les produits de fond appartiennent à la même région de distillation dans le diagramme ternaire du système acide formique-acide propionique - eau. Par conséquent, l'un des deux produits obtenus est un produit pur et le second est un mélange ternaire qui alimente la colonne qui suit. Ce mélange peut être séparé en modifiant la pression de

fonctionnement de la colonne afin de déplacer la barrière de distillation en déplaçant le point d'alimentation dans une autre région de distillation où la séparation est possible pour obtenir le deuxième produit pur.

IV.3.1.2 Effet de la pression et de la composition de mélange sur la volatilité relative

L'étude de la volatilité relative de l'acide formique par rapport à l'eau $\alpha_{AF/eau}$ et de l'acide propionique par rapport à l'eau $\alpha_{APr/eau}$ a été réalisée pour différentes fractions molaires en acide formique, eau et acide propionique pour les deux pressions étudiées. Les résultats sont illustrés sur la figure IV.20.

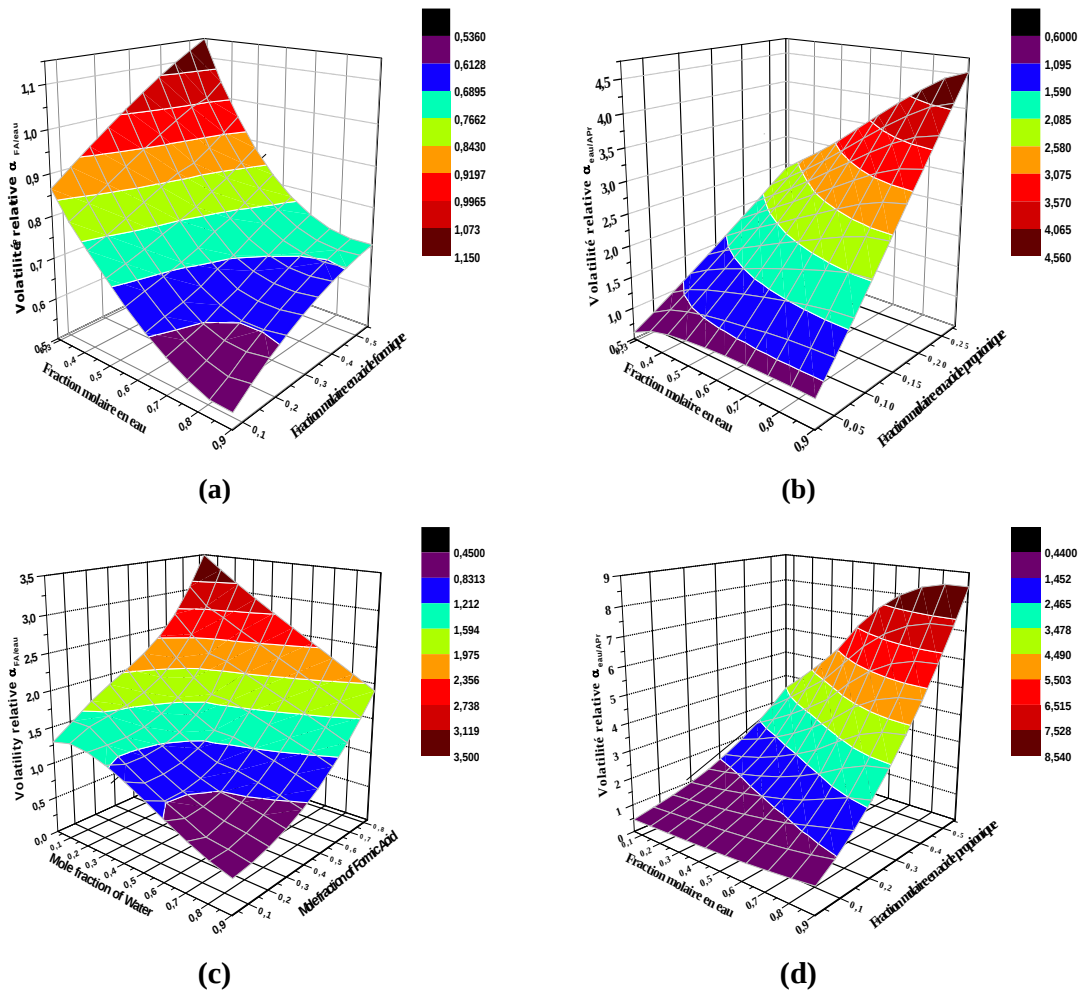


Figure IV.19: Evolution de la volatilité relative en fonction des fractions molaires de l'eau, de l'acide formique et de l'acide propionique dans le mélange ternaire : (a) $\alpha_{AF/eau}$ à $P=1,013$ bar, (b) $\alpha_{eau/APr}$ à $P=1,013$ bar, (c) $\alpha_{AF/eau}$ à $P=0,1333$ bar, (d) $\alpha_{eau/APr}$ à $P=0,1333$ bar.

Les résultats obtenus montrent que la volatilité relative $\alpha_{AF/eau}$ augmente lorsque la fraction molaire de l'acide formique augmente et la fraction molaire de l'eau diminue, ainsi les valeurs de la volatilité relative sont plus grandes à basse pression de 0,1333 bar. Donc la séparation de l'acide formique par distillation à basse pression est plus facile. La pression a un effet significatif sur la volatilité relative $\alpha_{FA/eau}$, en particulier dans le cas où l'alimentation est riche en acide formique par rapport à l'eau, comme la volatilité relative est plus élevée à basse pression. D'après les figures IV.20 (b) et IV.20 (c), on note que la volatilité relative de l'eau par rapport à l'acide propionique $\alpha_{eau/APr}$ augmente avec l'augmentation des fractions molaires de l'acide propionique et de l'eau. Ainsi, la volatilité relative $\alpha_{eau/APr}$ augmente considérablement pour les mélanges riches en eau à la pression 0,1333 bar.

IV.3.1.3 Analyse de sensibilité des paramètres de fonctionnement du procédé de distillation par balancement de pression

L'analyse de sensibilité des paramètres de fonctionnement du procédé de distillation par balancement de pression (PSD) a été effectuée par simulation pour évaluer la performance du procédé et déterminer les meilleurs paramètres de conception. La pression de fonctionnement de chaque colonne du procédé PSD a été déterminée en se basant sur les équilibres liquide-vapeur calculés à des différentes pressions. Trois configurations du procédé PSD ont été proposées pour les trois cas de composition du mélange d'alimentation étudiés (figure IV.21(a)-IV.23(a)). Ainsi, la pression de fonctionnement de la colonne de distillation peut être définie en fonction de la composition du mélange ternaire à séparer.

L'acide formique peut être récupéré dans le distillat à une pression de 0,1333 bar dans le cas d'un mélange riche en acide formique. Cependant, l'acide propionique peut être séparé dans le produit de fond à la pression atmosphérique lorsqu'il est présent en forte concentration dans le mélange ternaire. L'eau peut être récupérée à la pression atmosphérique ou à la pression de 0,1333 bar lorsque le mélange ternaire est riche en eau. Les meilleurs paramètres de conception obtenus à partir de l'analyse de sensibilité du procédé de distillation par balancement de pression sont affichés sur les schémas de

procédé PSD(figures IV.21(a)-IV.23(a)), et les profils de composition de chaque colonne des procédés de séparation sont illustrés sur les figures IV.21(b)-IV.23(b).

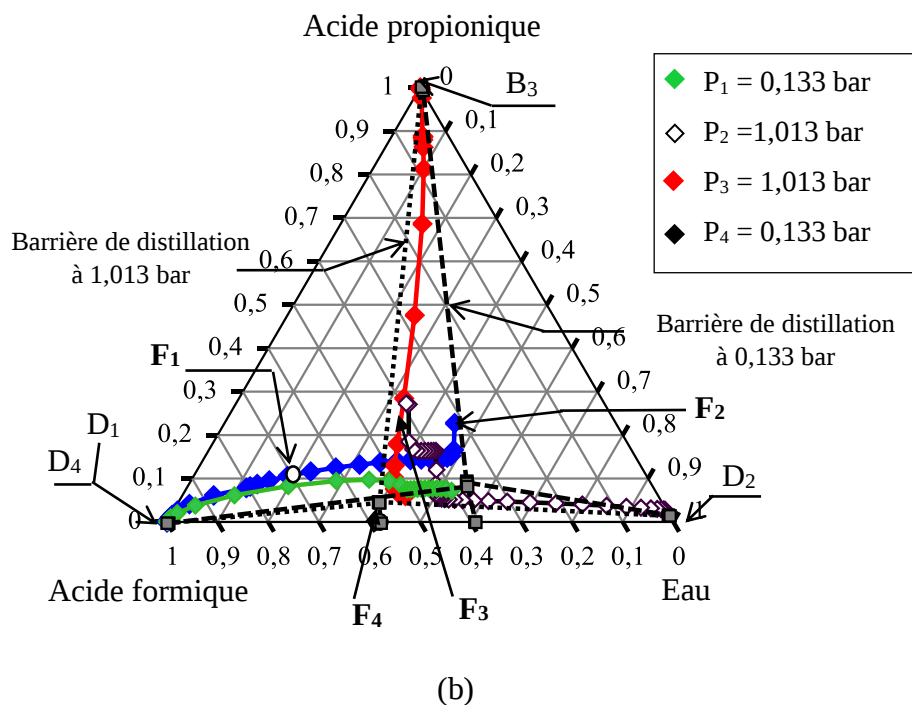
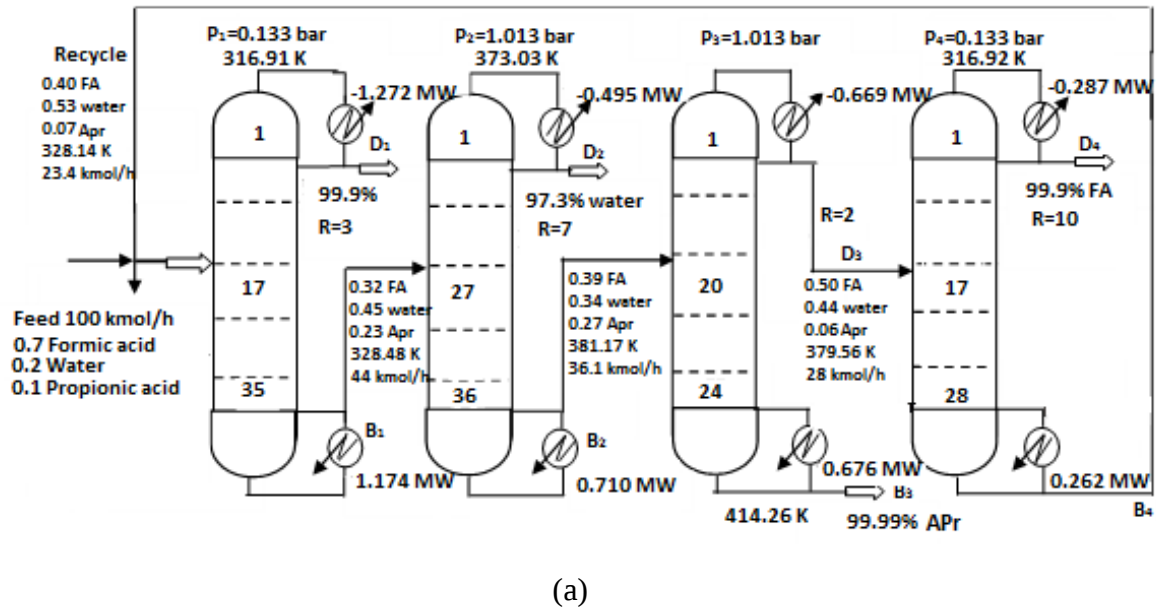
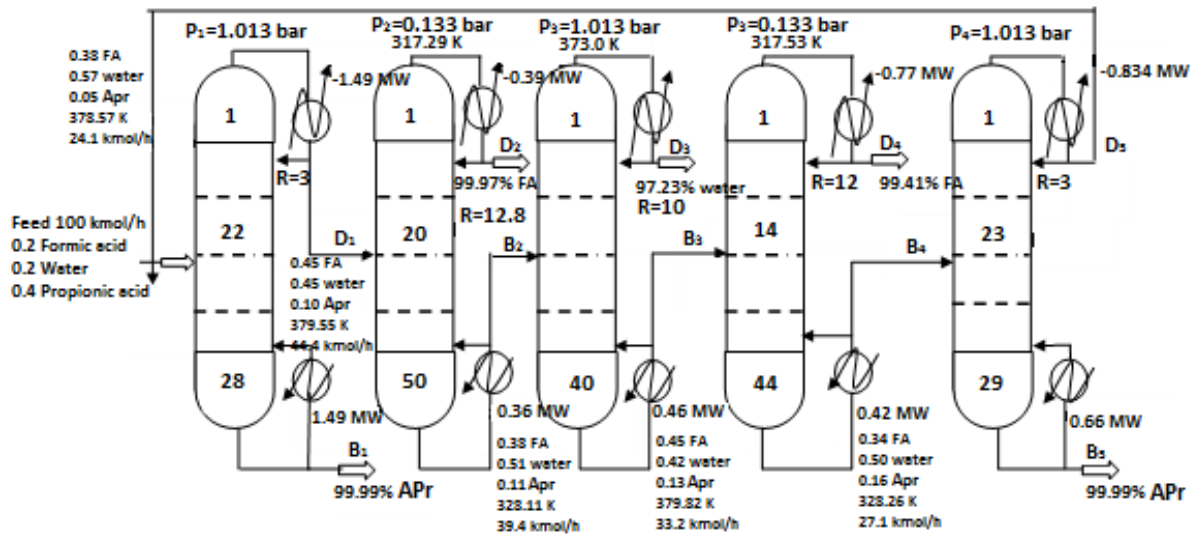
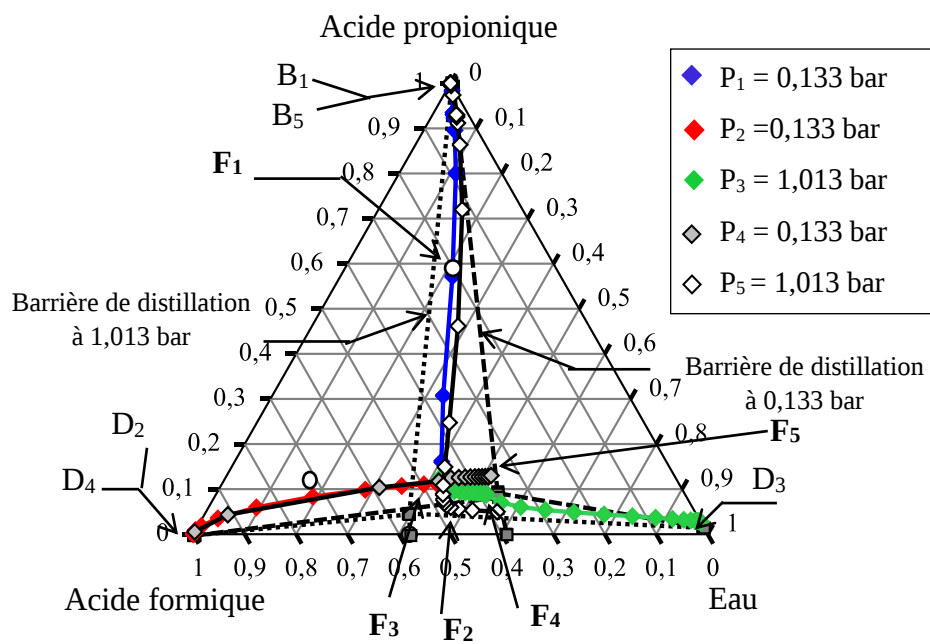


Figure IV.20: Paramètres de fonctionnement optimaux du procédé PSD pour un mélange d'alimentation contenant 70 % mol. en acide formique, 20 % mol. en eau et 10 % mol. en acide propionique (a) et profils de composition le long des colonnes du procédé PSD (b).

CHAPITRE IV: Séparation des acides carboxyliques à partir des solutions aqueuses acides par le procédé de distillation par balancement de pression



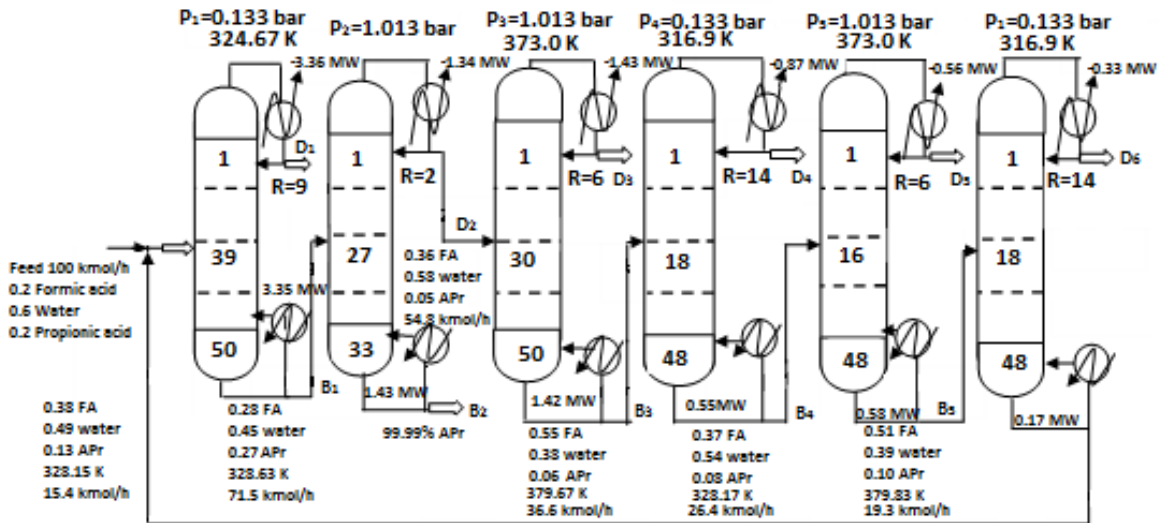
(a)



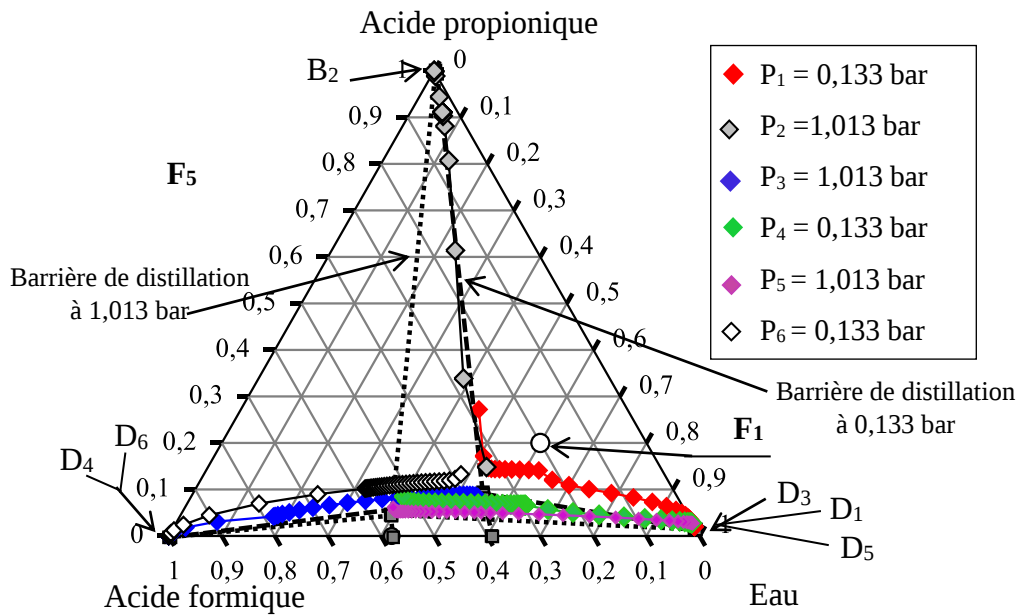
(b)

Figure IV.21: Paramètres de fonctionnement optimaux du procédé de distillation par balancement de pression pour un mélange d'alimentation contenant 20 % mol. en acide formique, 20 % mol. en eau et 60 % mol. en acide propionique (a) et profils de composition le long des colonnes du procédé PSD (b).

CHAPITRE IV: Séparation des acides carboxyliques à partir des solutions aqueuses acides par le procédé de distillation par balancement de pression



(a)



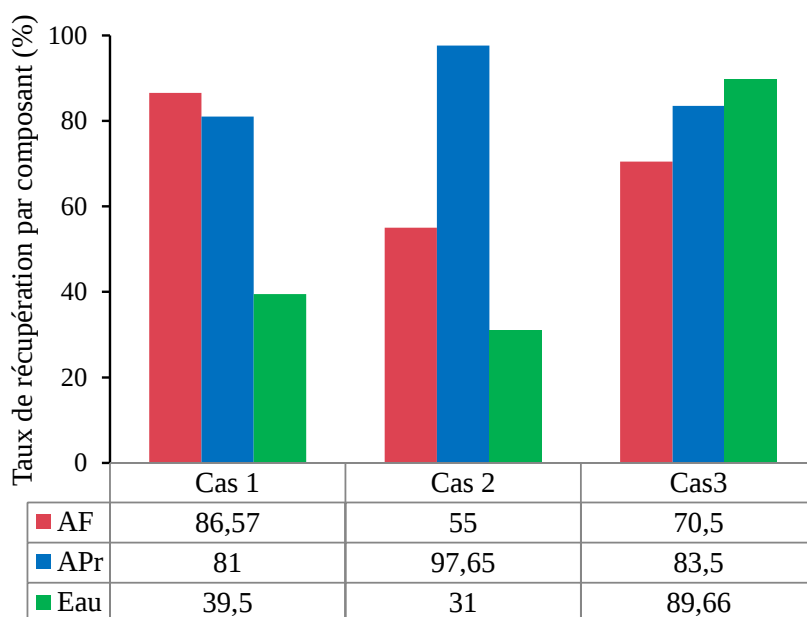
(b)

Figure IV.22: Paramètres de fonctionnement optimaux du procédé de distillation par balancement de pression pour un mélange d'alimentation contenant 20 % mol. en acide formique, 60 % mol. en eau et 20 % mol. en acide acétique (a) et profils de composition le long des colonnes du procédé PSD (b).

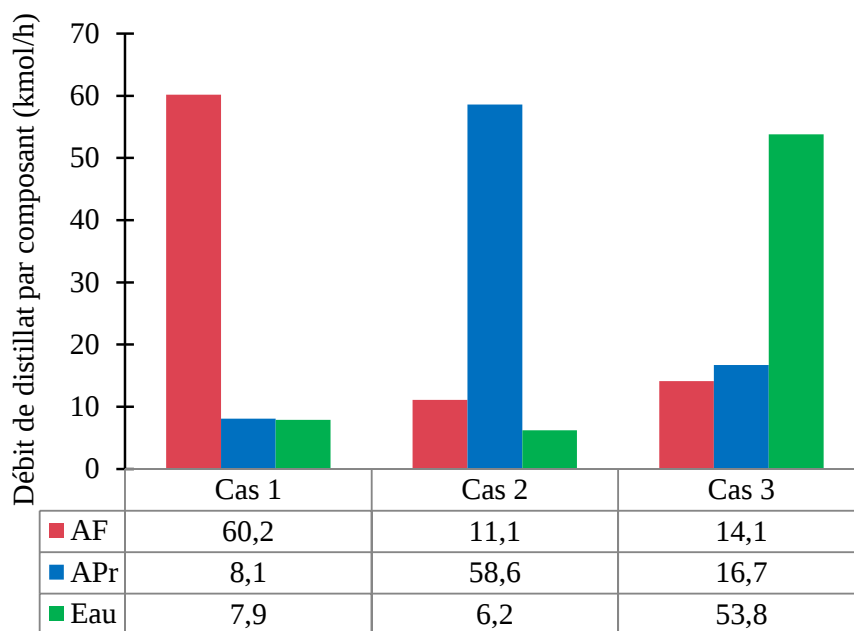
La composition du mélange d'alimentation et la pression de fonctionnement des colonnes pour chaque cas d'alimentation étudié ont un impact sur le taux de reflux. Lorsque la composition de l'alimentation s'approche de l'azéotrope à une pression donnée, le taux de reflux augmente. Dans le premier cas, la séparation de l'acide formique avec une pureté élevée de 99,9 % molaire nécessite un taux de reflux plus grand dans la dernière colonne que dans la première colonne fonctionnant à la même pression de 0,133 bar du procédé PSD (figure IV.21). Cependant, l'énergie consommée dans le rebouilleur diminue lorsque le débit du distillat récupéré dans chaque colonne du procédé PSD diminue.

Dans ce cas, l'acide formique est séparé deux fois dans les distillats des première et dernière colonnes du procédé, avec des taux de récupération de 80% et 32,85% respectivement (figure IV.21 (a)). La séparation de l'acide formique nécessite environ 50,1 % de l'énergie totale consommée dans l'ensemble du procédé, car l'acide formique est présent en plus forte concentration dans le mélange ternaire.

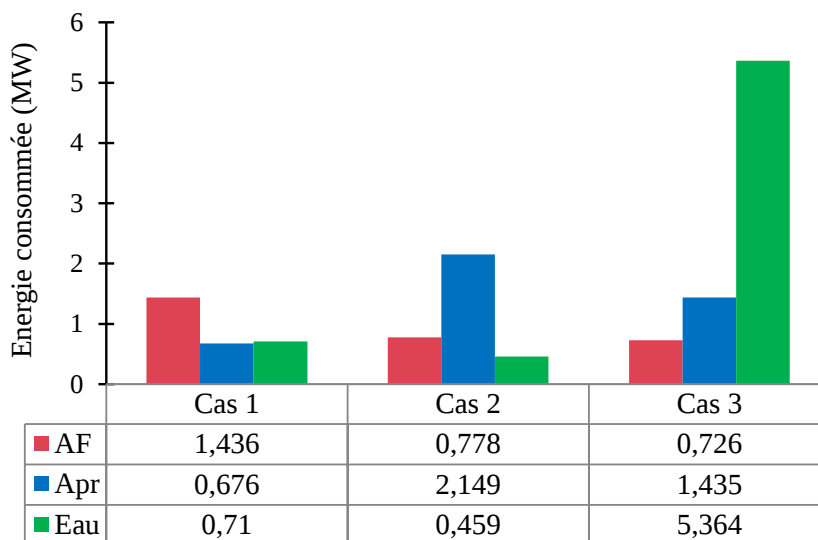
Dans le deuxième cas, l'acide propionique est séparé deux fois dans les produits de fond des première et cinquième colonnes fonctionnant à la pression atmosphérique avec des taux de récupération de 92,67 % et 71,42 % respectivement. L'énergie consommée pour récupérer l'acide propionique représente environ 63,46 % de l'énergie totale fournie dans l'ensemble de procédé PSD (figure IV.24).



(a)



(b)



(c)

Figure IV.23: Taux de récupération de chaque composant du mélange d'alimentation ternaire (a), débit du distillat (b) et énergie consommée dans chaque colonne (c) du procédé PSD pour les trois cas étudiés.

Dans le troisième cas, l'eau est séparé trois fois dans les distillats de la première colonne fonctionnant à une pression de 0,133 bar, et des troisième et cinquième colonnes

fonctionnant à la pression atmosphérique avec des taux de récupération de 47,5%, 56,79% et 49,46% respectivement. L'énergie consommée pour obtenir l'eau avec une pureté de 97,2 % molaire est d'environ 71,28% de l'énergie totale fournie dans l'ensemble du procédé PSD (figure IV.24(b)).

Dans tous les cas étudiés, le taux de reflux utilisé pour la purification de l'acide propionique à 99,9 % molaire obtenu en produits de fond des colonnes fonctionnant à une pression de 1,013 bar est presque indépendant de sa composition dans l'alimentation.

Le tableau IV.9 résume le taux de récupération total de chaque composant du mélange ternaire et l'énergie totale consommée dans le procédé PSD de chaque cas étudié.

D'après le tableau IV.9, on constate que l'acide propionique de haute pureté peut être récupéré à plus de 80 % quelle que soit la composition du mélange. L'acide formique peut être récupéré à plus de 86% lorsqu'il est présent à 70 % molaire dans le mélange ternaire en consommant moins d'énergie et en utilisant moins de colonnes que dans les deux autres cas. Par contre, pour la séparation de l'eau à plus de 97% il faut mettre en place six colonnes de distillation pour atteindre un taux de récupération en eau de 89,66%. L'énergie totale consommée dans le troisième cas pour séparer l'acide formique et l'acide propionique d'un mélange riche en eau est supérieure à celle utilisée dans le cas où le mélange à séparer est riche en acides carboxyliques.

Tableau IV.9: Paramètres de performance du procédé PSD pour la séparation du mélange azéotropique acide formique-acide propionique-eau à des différentes compositions.

Spécification		Cas 1	Cas 2	Cas 3
Taux de récupération total (%)	Acide formique	86,57	55,0	70,5
	Acide propionique	81,0	97,65	83,5
	Eau	39,5	31,00	89,66
Energie totale soutirée aux condenseurs, Q_C (kW)		2,723	3,90	7,892
Energie totale fournie aux rebouilleurs, Q_B (kW)		2,822	3,386	7,725

IV.3.2 Conception de procédé de distillation extractive pour la séparation du mélange ternaire acide formique-acide propionique-eau

La séparation du mélange eau- acide formique -acide propionique par distillation extractive en utilisant le sulfolane comme solvant a été ainsi étudié. Le sulfolane a été sélectionné comme solvant efficace pour la séparation de l'acide formique et l'acide propionique à partir des mélanges binaires acide carboxylique-eau.

Le procédé de distillation extractive du mélange ternaire acide formique - acide propionique – eau comporte trois colonnes de distillation dont la première représente la colonne de distillation extractive (figure IV.24). L'eau est obtenue dans le produit distillat de la première colonne et le mélange acide carboxylique-sulfolane, récupéré dans le produit de fond, alimente la seconde colonne de distillation fonctionnant à basse pression pour régénérer le solvant puis le recycler vers la première colonne. La colonne de régénération de solvant fonctionne à basse pression de 0,254 bar pour éviter la corrosion au niveau de la colonne de régénération, la température de recyclage du solvant doit être inférieure à 230 °C. Le distillat obtenu dans la deuxième colonne alimente la troisième colonne pour séparer l'acide formique en tête et l'acide propionique en bas de colonne.

Le procédé de distillation extractive pour les trois cas de composition d'alimentation (tableau IV.7) a été étudié par simulation pour définir les meilleurs paramètres de fonctionnement permettant d'obtenir des hautes puretés et taux de récupération des trois produits en consommant moins d'énergie pour leur séparation.

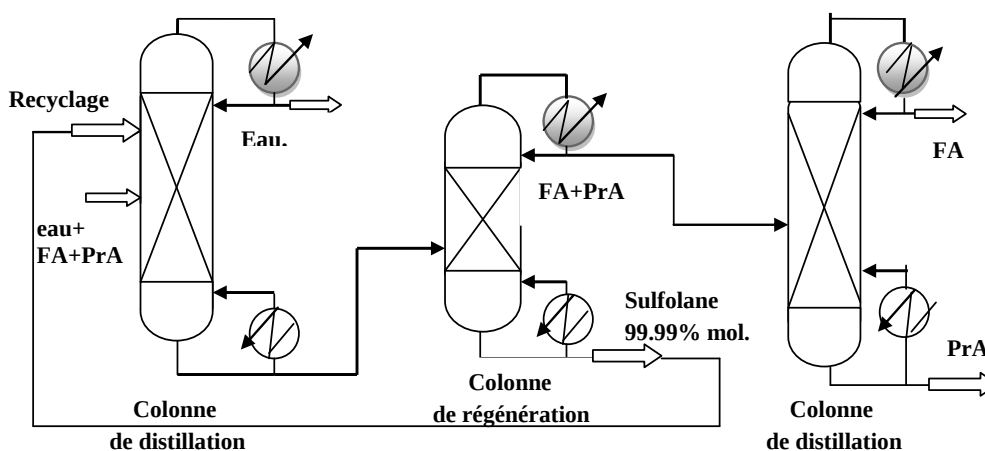


Figure IV.24: Design du procédé de distillation extractive pour la séparation du mélange ternaire acide formique-acide propionique-eau.

Les meilleurs paramètres de fonctionnement obtenus des trois colonnes de distillation pour un débit d'alimentation de mélange à traiter de 100 kmole/h, sont apportés dans les tableaux (IV.10-IV.12).

Tableau IV.10: Paramètres de fonctionnement de la première colonne du procédé de distillation extractive en présence de sulfolane fonctionnant à la pression atmosphérique

Paramètres	Fraction molaire de l'eau dans l'alimentation (%)		
	Cas 1	Cas 2	Cas 3
Nombre d'étages total, N_{T1}	42	42	42
Etage d'alimentation, N_F	28	28	28
Taux de reflux, R_1	11	11	11
Débit de solvant (kmole/h)	145	120	180
Etage de l'alimentation en solvant, N_E	10	10	10
Débit de distillat, D_1 (kmole/h)	20	20	60
Fraction molaire de l'eau dans le distillat (%)	99,61	99,99	97,65
Débit de résidu, W_1 (kmole/h)	225	200	220
Energie fournie au rebouilleur, Q_B (MW)	1,230	1,702	6,606
Energie soutirée au condenseur, Q_C (MW)	2,700	2,712	8,022

Tableau IV.11: Paramètres de fonctionnement de la colonne de régénération de solvant fonctionnant à la pression 0,254 bar.

Paramètres	Composition d'alimentation		
	Cas 1	Cas 2	Cas 3
Nombre d'étages total, N_{T2}	10		
Etage d'alimentation, N_F	8		
Taux de reflux, R_2	1,5	1,5	1,5
Débit de résidu, D_2 (kmole/h)	145	120	180
Température de résidu, T_B (°C)	229,41	229,40	229,34
Fraction molaire de l'acide formique dans le distillat (%)	87,40	25,00	46,48
Fraction molaire de l'acide propionique dans le distillat (%)	12,50	75,00	49,97
Fraction molaire de sulfolane dans le résidu (%)	99,998	99,996	99,993
Energie fournie au rebouilleur, Q_B (MW)	2,054	2,121	1,421
Energie soutirée au condenseur, Q_C (MW)	1,238	1,685	0,777

Tableau IV.12: Paramètres de fonctionnement de la troisième colonne de distillation fonctionnant à la pression atmosphérique.

Paramètres	Composition d'alimentation		
	Cas 1	Cas 2	Cas 3
Nombre d'étages total, N_{T3}	50		
Etage d'alimentation, N_F	32		
Taux de reflux, R_3	10	10	10
Débit de distillat, D_3 (kmole/h)	70	20	19
Débit de résidu, W_3 (kmole/h)	10	60	229,40
Fraction molaire de l'acide formique dans le distillat (%)	99,67	99,62	88,52
Fraction molaire de l'acide propionique dans le résidu (%)	97,73	99,87	99,93
Energie fournie au bouilleur, Q_B (MW)	4,756	1,466	1,521
Energie soutirée du condenseur, Q_C (MW)	4,722	1,349	1,475

La séparation d'eau à partir du mélange ternaire acide formique- acide propionique - eau par distillation extractive nécessite un débit de solvant assez élevé lorsque le mélange ternaire est riche en eau. Dans le cas 3, la séparation de l'eau est difficile puisque la pureté maximale atteinte de l'eau est de 97,65% en consommant une énergie de 81% plus grande que celle fournie dans les deux autres cas d'alimentation. Dans le cas 3, l'acide formique peut être obtenu avec une pureté de 88,5%, donc la séparation des deux acides en produits purs dans la troisième colonne de distillation devient difficile lorsque les fractions molaires des acides formique et propionique sont presque égales. Alors que dans le cas 1, la purification de l'acide formique nécessite une énergie plus grande, lorsque la fraction molaire de l'acide formique dans ce mélange est importante. Le tableau IV.13 résume les paramètres de performance de la colonne de distillation extractive obtenus par analyse de sensibilité des paramètres de fonctionnement.

Les profils de composition de la colonne de distillation extractive et de la troisième colonne de séparation des acides formique et propionique pour les trois cas de composition du mélange d'alimentation étudiés sont affichés sur les figures IV.25-IV.26.

Tableau IV.13: Paramètres de performance de colonne de distillation extractive du mélange ternaire azéotropique acide formique-acide propionique-eau.

Spécification		Cas 1	Cas 2	Cas 3
Débit de solvant (kmole/h)		145	120	180
Taux de récupération total (%)	Acide formique	99,67	99,62	88,52
	Acide propionique	98,84	99,87	99,93
	Eau	99,61	99,99	97,65
	Sulfolane	99,99	99,99	99,99
Débit de produit (kmole/h)	Acide formique	70	20	21
	Acide propionique	10	60	19
	Eau	20	20	60
Energie totale consommée, Q_B (MW)		8,04	5,289	9,547

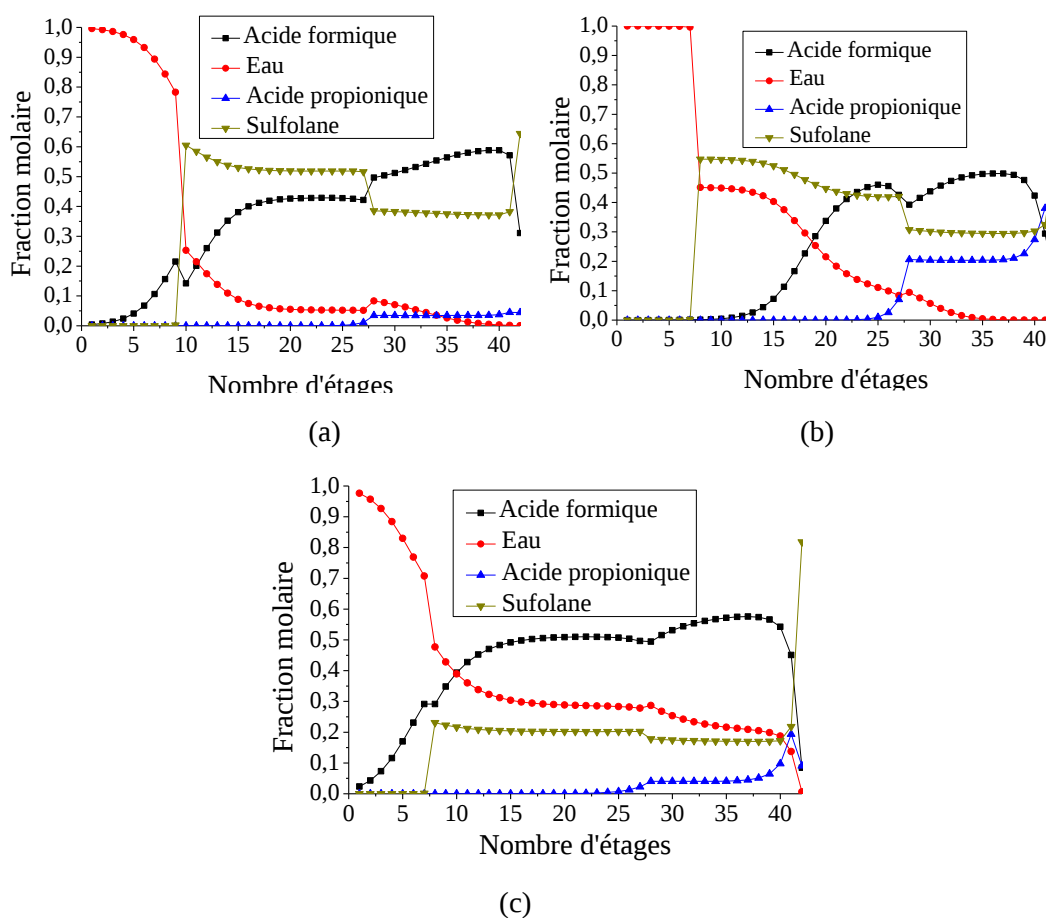


Figure IV.25: Profils de composition de la colonne de distillation extractive pour les trois cas de composition de mélange d'alimentation : (a) cas 1, (b) cas 2 et (c) cas 3.

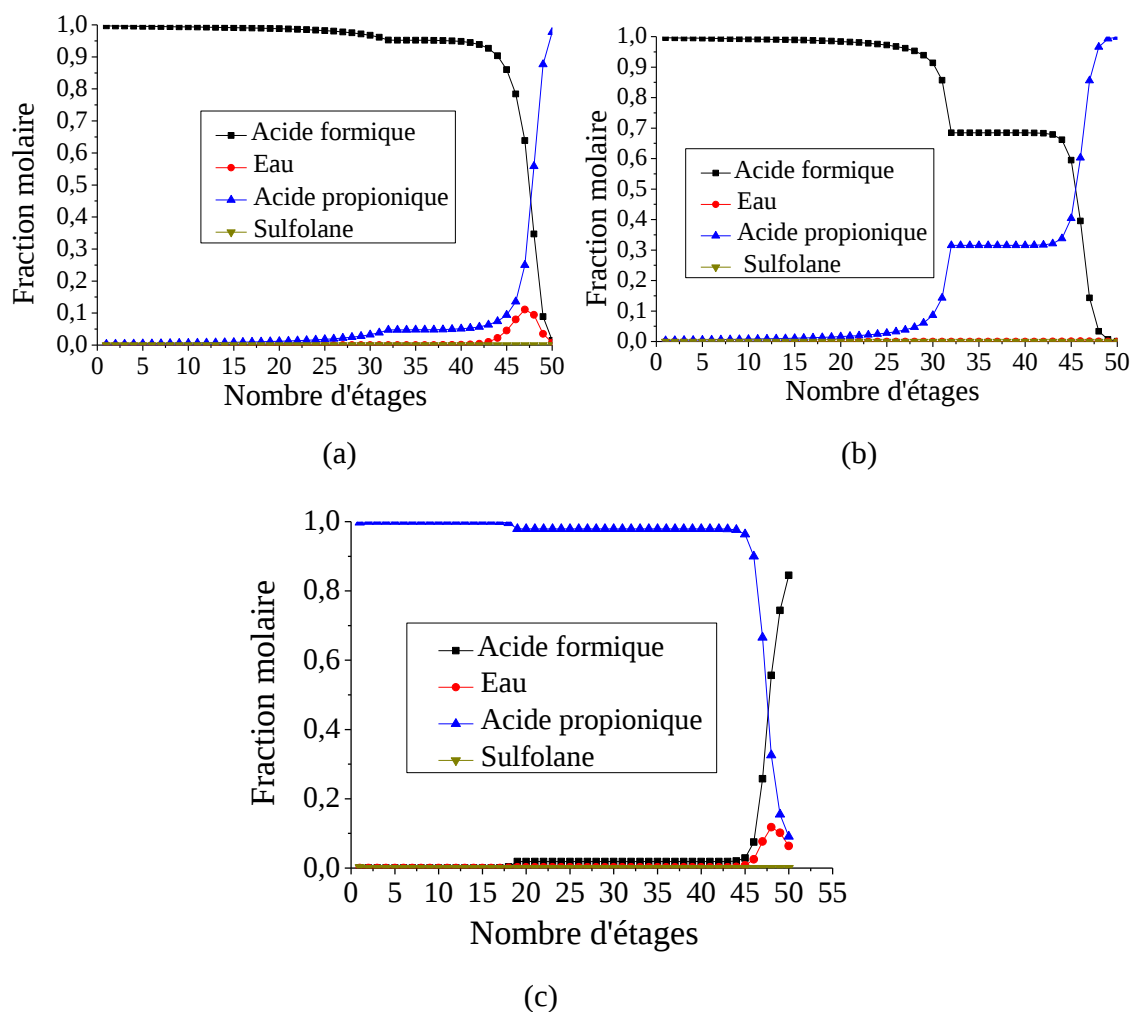


Figure IV.26: Profils de composition de la troisième colonne de séparation des deux acides carboxyliques (a) cas 1, (b) cas 2 et (c) cas 3.

Les résultats de simulation de procédé de distillation extractive du mélange acide formique - eau - acide propionique en présence de sulfolane, montrent que le procédé est faisable pour la séparation du mélange en produits de puretés de 99,99% mol. en consommant moins d'énergie lorsque l'acide propionique est majoritaire dans le mélange (cas 2). La pureté de l'acide formique peut atteindre les 99,5% mol. si le mélange ternaire à séparer est riche en acide formique. On note ainsi que, la séparation de l'eau est difficile lorsqu'elle est présente dans le mélange en forte concentration, puisque la pureté et le rendement en eau obtenus restent moins élevés en utilisant un débit de solvant assez grand.

Le procédé de distillation par balancement de pression est plus efficace pour la purification des acides carboxyliques et plus économique en énergie que le procédé de distillation extractive. Dans les procédés de distillation par balancement de pression, le

rendement de séparation et de purification peut être augmenter par ajout de colonne de distillation comme montré dans le cas 3, l'énergie consommée est 1,26 fois plus grande dans le procédé de distillation extractive que dans le procédé de distillation par balancement de pression.

IV.4 Conclusions

La distillation par balancement de pression (PSD) est largement utilisée comme technique efficace pour séparer les mélanges azéotropiques sensibles à la pression dans les procédés industriels. Deux procédés de distillation par balancement de pression pour la séparation de mélanges ternaires formants des azéotropes binaires et ternaires acide formique-eau-acide acétique et acide formique-eau-acide propionique ont été étudiés. Le procédé de distillation par balancement de pression est basé sur la variation de pression pour déplacer les limites de distillation qui se trouvent entre les produits souhaités. La présence d'une limite dans un mélange ternaire empêche la séparation des trois composants purs. L'étude thermodynamique a montré que les azéotropes ternaires et binaires sont sensibles à la pression. Comme les limites peuvent être déplacées en changeant la pression, une séquence de changement de pression peut être utilisée.

Une analyse de sensibilité des paramètres clés du procédé PSD par simulation en régime permanent a été effectuée pour déterminer les meilleures conditions de fonctionnement permettant d'obtenir des produits de grandes puretés avec des taux de récupération élevés et une consommation d'énergie moindre. L'étude comparative entre la distillation extractive en utilisant le sulfolane comme solvant et la distillation par balancement de pression a montré que le procédé PSD est plus efficace et plus économique en énergie pour le système ternaire acide formique-eau-acide propionique.

Conclusion générale

Conclusion générale et perspectives

Dans tous les secteurs d'activité et surtout dans l'industrie chimique la préservation de l'environnement est de plus en plus importante. Une partie significative de l'impact environnemental vient de la production chimique ou biologique continuels des produits, qui peuvent être diminués par un recyclage des effluents liquide ou par le développement des nouveaux procédés qui consomment moins d'énergie, moins de réactifs et solvants intervenants et un taux plus élevé de pureté des produits traités.

La distillation demeure le procédé le plus applicable en industries, cependant, la distillation conventionnelle n'est pas possible pour la séparation des mélanges formants des azéotropes binaires et ternaires tels que les mélanges ternaires : acide formique - eau - acide acétique et acide formique - eau - acide propionique.

L'étude des équilibres liquide - vapeur de ces systèmes à des différentes pressions a été réalisée en utilisant les modèles NRTL et UNIQUAC. Les paramètres d'interaction binaires ont été régressés à partir des données expérimentales en utilisant les simulateurs Simulis Thermodynamic et Aspen plus V.10. Cette étude a montré que ces azéotropes binaires et ternaires sont sensibles à la pression puisque leurs compositions changent considérablement en fonction de la pression. Cette particularité de ces azéotropes a été exploitée pour étudier la faisabilité de procédé de distillation par balancement de pression pour la séparation des mélanges aqueux contenant des acides carboxyliques légers.

L'étude de faisabilité de procédé de séparation des mélanges binaires eau - acide formique et eau - acide propionique en utilisant les procédés de distillation par balancement de pression (PSD) et de distillation extractive a été faite. Après une analyse de sensibilité des paramètres de fonctionnement des procédés en utilisant le simulateur Aspen plus V.10, les conditions optimales de fonctionnement ont été déterminées.

Il a été constaté que le procédé PSD permet de récupérer l'acide formique à partir de mélange binaire eau – acide formique avec une pureté élevée de 99,99% en réduisant

l'énergie consommée de près de 33,4% comparé au procédé de distillation extractive si le mélange est riche en eau. Alors que, la distillation extractive est le procédé le plus approprié pour la séparation des mélanges contenant de faibles teneurs en eau puisque l'énergie consommée est réduite de près de 13% comparé à celle fournie dans le procédé PSD.

Pour la séparation du mélange binaire acide propionique -eau, les procédés de distillation à basse pression et de distillation extractive permettent de récupérer l'acide propionique avec un rendement et une pureté élevés de 99,99%. Cependant, l'énergie nécessaire pour la purification de l'acide propionique à partir d'un mélange riche en eau est réduite de 42 % dans le procédé de distillation à basse pression. Alors que, la distillation extractive est énergétiquement plus avantageuse puisque l'énergie fournie est réduite de 56% par rapport au procédé de distillation à basse pression.

Une étude de conception de procédé de distillation par balancement de pression pour la récupération des acides carboxyliques à partir des solutions aqueuses a été réalisée. Différentes configurations de procédé PSD ont été proposées pour la séparation des mélanges ternaires eau – acide formique – acide acétique et eau – acide formique – acide propionique à des différentes compositions. Les meilleurs paramètres de fonctionnement et de dimensionnement des procédés ont été déterminées par analyse de sensibilité en utilisant les simulateurs Prosim plus et Aspen plus V.10.

Pour la séparation du mélange acide formique – eau – acide acétique, l'énergie totale consommée dans le cas de mélange d'alimentation riche en acide formique est d'environ 25,5 % et 38,6 % inférieure à celle utilisée pour la séparation des mélanges contenant des concentrations élevées en eau et en acide acétique respectivement. L'acide formique et l'eau sont séparés deux fois dans le distillat dans le cas des mélanges riches en acide formique et en eau avec un taux de récupération supérieur à 90 %, mais l'énergie consommée pour récupérer l'eau est environ 20,6 % plus élevée que celle utilisée pour séparer l'acide formique.

Pour la séparation du mélange acide formique –eau – acide propionique – eau, il a été constaté que l'acide formique peut être séparé par le procédé PSD avec un taux de récupération de plus de 86% à partir d'un mélange contenant de forte teneur en acide formique en consommant une énergie de près de 57% inférieure à celle utilisée dans le cas de mélange moins riche en acide formique. Alors que, la séparation de l'eau avec une

pureté de plus de 97% à partir d'un mélange riche en eau nécessite un nombre de colonnes plus important et une énergie plus grande pour récupérer plus de 89% d'eau de la solution acide. Ce qui confirme que la composition du mélange d'alimentation en acides carboxyliques et en eau a un impact direct sur la facilité ou la difficulté de séparation ainsi que sur le coût total du procédé PSD.

Une étude comparative entre les deux procédés de distillation par balancement de pression et de distillation extractive de mélange ternaire eau - acide formique -acide propionique a été menée afin de définir le procédé le plus efficace énergétiquement pour chaque cas de composition de mélange étudiée. Il a été constaté que, le procédé PSD est énergétiquement plus avantageux et plus efficace en pureté que le procédé de distillation extractive en utilisant le sulfolane comme solvant pour la séparation des acides carboxyliques : acide formique et acide propionique à partir de l'eau. Pour un mélange riche en eau, l'énergie totale consommée dans le procédé PSD est de 19% inférieure de celle fournie dans le procédé de distillation extractive. Alors que pour les cas des mélanges riches en acide formique et en acide propionique les énergies nécessaires pour la séparation peuvent être réduites de 38% et 64% respectivement.

En perspective, on propose d'étudier un procédé de séparation des solutions aqueuses contenant des acides carboxyliques à des différentes concentrations en combinant le procédé de distillation par balancement de pression avec le procédé de distillation extractive. Ainsi, afin de réduire la consommation d'énergie dans le procédé de séparation, on propose de développer un procédé intensifié de distillation extractive par balancement de pression assisté par re-compression de la vapeur représentant une efficacité énergétique élevée, un faible coût économique et de faibles émissions de CO₂, avec de grandes perspectives d'application industrielle par rapport aux procédés conventionnels.

Références bibliographiques

- [1] Myrtil Celestine D., Parfait A., Int. Sugar J.; 90: pp. 28-32, 1988, HPLC determination of organic acids in sugar-cane and its industrial by products.
- [2] Kentish S. E., Stevens G. W., J. Chem. Eng.; 84(2): pp. 149-159, 2001, Innovation in separation technology for the recycling and re-use of liquid waste streams.
- [3] Kirk-Othmer, (1995), Encyclopedia of Chemical Technology, 13, 4 Ed. John Wiley, Chichester.
- [4] Rehm J. & Puhler A., (1993), Biotechnology and Bioprocessing, 3 ed. Stephano pouloulos G., New York.
- [5] Kertes, A.S. & King, C. Biotechnol. Bioeng.; 28: pp. 269-282, 1986, Extraction Chemistry of Fermentation product Carboxylic Acids.
- [6] Kyuchokov G., Marinova M., Molinier J., Albet J., Malmay. G., Ind. Eng. Chem. Res.; 40(23), pp. 5635-5639, 2001, Extraction of Lactic Acid by Means of a Mixed Extractant.
- [7] Formic Acid, Wikipedia, free encyclopedia database on Internet.
- [8] Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Formic Acid and Derivatives, Vol 11, ed. Wiley, Chichester.
- [9] Rose Ahd, (1978), Primary Products of Metabolism. Economic Microbiology, Vol 2, Academic Press. Inc. London/New York.
- [10] Cai W, Zhu S, Piao X., J. Chem. Eng. Data; 46: pp. 1472-1475, 2001, Extraction Equilibria of Formic and Acetic Acids from Aqueous Solution by Phosphate-Containing Extractants,
- [11] Wisniewski M., Pierzchalska M., J. Chem. Technol. Biotechnol.; 80: pp. 1425-1430, 2005, Recovery of Carboxylic Acids C1–C3 with Organophosphine Oxide Solvating Extractants.
- [12] Boyaval P., Corre C., Lait 1995; 75: pp. 453-461, 1995, Production of Propionic Acid.
- [13] Production report, Chemical & Engineering News; pp. 67-76, 11 July 2005.
- [14] "Acetic Acid". Chemicals Economic Handbook. SRI International. p. 602.5000. Archived from the original on 14 October 2011.
- [15] İnce E., J. Chem. Eng. Data; 50: pp. 1539-1542, 2005, Liquid-Liquid Equilibria of Water + Acetic Acid + Dimethyl Glutarate Ternary System.

- [16] Yoneda N, Kusano S, Yasui M, Pujado P, Wilcher S., *Applied Cat.*; 221: pp. 253-265, 2001, Recent Advances in Processes and Catalysts for the Production of Acetic Acid.
- [17] Ozadi F, Glatz B.A., Glatz C.E., *Appl. Microbiol. Biotech.*; 44: pp. 710-716, 1996, Fed-batch Fermentation with or without Online Extraction for Propionic and Acetic Acids Production by *Propionibacterium Acid Propionic*.
- [18] Huang Y.L., Wu Z., Zhang L., Cheung C.M., Yang S.T., *Bioresource Tech.*; 82: pp. 51-59, 2002, Production of Carboxylic Acids from Hydrolyzed Corn Meal by Immobilized Cell Fermentation in a Fibrous-Bed Bioreactor.
- [19] Crespo J.P.S.G., Moura M.J., Carrondo J.J.T. , *Appl. Biochem. Biotechnol.*; 24/25: pp. 613-625, 1990, Some Engineering Parameters for Propionic Acid Fermentation Coupled With Ultrafiltration.
- [20] Jain D.K., Tyagi R.D., Kluepfel D., Agbebevi T.J., *Proc Biochem*; 26: pp. 217-223, 1991, Production of Propionic Acid from Whey Ultrafiltrate by Immobilized Cells of *Propionibacterium Shermanii* in Batch Process.
- [21] Yang S.t., Zhu H., Li Y., Hong G., *Biotechnol Bioeng*; 43: pp. 1124-1130, 1994, Continuous Propionate Production from Whey Permeate Using a Novel Fibrous Bed Reactor.
- [22] Wódzki R., Nowaczyk J., *Separation and Purification Technology*; 26: pp. 207-220, 2002, Propionic and Acetic Acid Pertraction through a ultimembrane Hybrid System Containing TOPO or TBP.
- [23] Jin Z And Shang-Tian Y., *Biotechnol. Prog.*; 14: pp. 457-465, 1998, Extractive Fermentation for Enhanced Propionic Acid Production from Lactose by *Propionibacterium Acidipropionic*.
- [24] Vrevskii, M. S., Glagoleva, A. A., *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va, Chast Khim.*, 59: 608, 1927, The dissociation of formic acid vapors and the equilibrium between its aqueous solutions and their vapors.
- [25] Peng, Y., Liang, J., Ping, L.; Mao, J., Zhu, H., *Acta. Petrolei. Sinica*; 25(5): pp. 717-724, 2009, Thermodynamic consistency for the vapor liquid equilibrium data of associating system.
- [26] Takagi, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*; 14: pp 508-509, 1939, Boiling points of the system of formic acid and water.
- [27] Gil'burd M. M., Moin F. B., Pazderskii Y. A., Zadvorniyak V. D., Yurkevich B. P., *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)*; 57: pp. 915, 1984.

- [28] Othmer, D. F., *Ind. Eng. Chem. Anal.*, 4: pp. 232-234, 1932, Composition of vapors from boiling binary solutions.
- [29] Chalov, N. V., Aleksandrova O. A., *Gidroliz. Lesokhim. Prom-st.*; 10(3): pp. 15-17, 1957, Liquid-vapor Phase Equilibrium of Formic Acid-water At Normal and Low Pressures.
- [30] Pascal P., DupuyEro, Garnier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*; 29: pp. 9-21, 1921, Study of binary and ternary mixtures found in the manufacture of synthetic acetic acid.
- [31] Peng, Y., Fu, J., Lu X., *Fluid Phase Equilib.*; 363: pp. 220-227, 2014, Isobaric vapor-liquid equilibrium for water + acetic acid + 1-butyl-3-methylimidazolium dibutylphosphate at 101.32 kPa.
- [32] Othmer, D. F., Silvis, S. J., Spiel, A., *Ind. Eng. Chem.*; 44: pp. 1864-1872, 1952, Composition of vapors from boiling binary solutions pressure equilibrium still for studying water - acetic acid system.
- [33] Tochigi, K., Kojima, K., *J. Chem. Eng. Jpn.*; 10: pp. 343-348, 1977, Activity coefficients at infinite dilution for binary systems containing an associating substance for systems with one associating component in the vapor phase.
- [34] Chalov, N. V., Aleksandrova, O., A. *Gidroliz. Lesokhim. Prom-st.*; 10(6): 10, 1957, Liquid-vapor phase equilibrium of acetic acid - water system at atmospheric and lower pressures.
- [35] Houzelle, C., Legret, D., Richon, D., Renon, H., *Fluid Phase Equilib.*; 11: pp. 179-185, 1983, Vapor-liquid equilibria of corrosive components using a dynamic method: a new flow apparatus.
- [36] Freeman, J. R., Wilson, G. M., *AIChE Symp. Ser.*; 81 (244): pp. 14-25, 1985, High temperature vapor-liquid equilibrium measurements on acetic acid/water mixtures.
- [37] Alpert, N., Elving, P., *J. Ind. Eng. Chem.*; 41:2864, 1949, Vapor-liquid equilibria in binary systems ethylene dichloride-toluene and formic acid-acetic acid.
- [38] Miyamoto, S., Nakamura, S., Iwai, Y., Arai, Y., *J. Chem. Eng. Data*; 46: pp. 405-409, 2001, Measurements of Isothermal Vapor-Liquid Equilibria for Monocarboxylic Acid + Monocarboxylic Acid Binary Systems with a Flow-Type Apparatus.
- [39] Fu, H., Chen, G., Han, S., *Chem. Eng. (China)*; 1: pp. 58-62, 1987, Vapor-Liquid Equilibria For Associating Systems.

- [40] Giacalone, A., Accascina, F., Carnesi, G., *Gazz. Chim. Ital. Surface Activity VIII*; pp. 72-109, 1942, Surface Activity and Vapor Pressure of Aqueous Solutions of Aliphatic Acids.
- [41] Othmer, D. F., *Ind. Eng. Chem.*; 35: pp. 614-620, 1943, Composition of vapors from boiling binary solutions.
- [42] Miyamoto, S., Nakamura, S., Iwai, Y., Arai, Y., *J. Chem. Eng. Data*; 46: pp. 1225-1230, 2001, Measurement of isothermal vapor-liquid equilibria for binary and ternary systems containing monocarboxylic acid.
- [43] Olson J. D., Morrison R. E., Wilson L. C., *Eng. Chem. Res.*; 47: pp. 5127-5131, 2008, Thermodynamics of Hydrogen-Bonding Mixtures. 5. GE, HE, and TSE and Zeotropy of Water + Acrylic Acid.
- [44] Aristovich V. Yu., Levin A. I., Morachevskii A. G. *Tr., Vses. Nauchno-Issled. Inst. Neftekhim. Protssesov*; 5, 84.1962, Vapor-liquid equilibrium in low molecular-weight fatty acids - water systems.
- [45] Tamir A., Wisniak J., *Chem. Eng. Sci.*; 30: pp. 335-342, 1975, Vapour-liquid equilibria in associating solutions.
- [46] Timmer J. K. M., Kromkamp J., obbertsen T., *J. Membr. Sci.*; 92: pp.185-197, 1994, Lactic acid separation from fermentation broth by reverse osmosis and nanofiltration.
- [47] Lee E. G., Moon S., Chang, Y. K., Yoo, I., Chang H. N., *J. Membr. Sci.*; 145: pp. 53-66, 1998, Lactic acid recovery using two-stage electrodialysis and its modeling.
- [48] Coca-prados J., Alternatives for the Separation of Organic Acids as Examples of Process Intensification., 6th Meeting, Certraro 2003, ITALY.
- [49] Ho S. V., *Environmental Progress*; 18(4): pp. 273-279, 1999, A supported polymeric liquid membrane process for removal of carboxylic acids from a waste stream.
- [50] Von Freiling P., Schugerl K., *Process Biochem.*, 34: pp. 685-696, 1999, Recovery of Lactic Acid from Aqueous Model Solution and Fermentation Broths,.
- [51] Yankov D., Molinier J., Albet J., Malmay G., Kyuchokov G., *J. Biochem. Eng.*; 21: pp. 63-71, 2004, Lactic Acid Extraction from Aqueous Solutions with Tri-n-OctylamineDissolved in Decanol and Dodecane,.
- [52] Kawabata N., Yasuda S., Yamazaki T. (1982), US patent 4323702.
- [53] Wardell J. M., and King C., *Journal of Chemical and Engineering Data*; 23: pp. 144-148, 1978, Solvent equilibria for extraction of carboxylic acids from water.

- [54] Baniel A. M. (1982), Process for the extraction of organic acids from aqueous solution. EP 0049429.
- [55] Kumar S. and Babu B.V., Journal on Future Engineering & Technology; 3 (3): pp. 19-26, 2008, Process Intensification for Separation of Carboxylic Acids from Fermentation Broths using Reactive Extraction.
- [56] Cascaval D. and Galaction A., Chem. Ind.; 58 (9): pp. 375-386, 2004, New Separation Techniques on Bioseparations 1. Reactive Extraction.
- [57] Schugeri K. (1994), Solvent Extraction in Biotechnology, Springer-Verlag, Berlin. Sirman.
- [58] Sabolova E, Schlosser S, Martak J., J. Chem Eng Data; 46: pp. 735-745, 2001, Liquid-Liquid Equilibria of Butyric Acid in Water + Solvent Systems with Trioctylamine as Extractant.
- [59] Garner F.H., Ellis S.R.M., Chemical Engineering Science; 28: pp. 269-282, 1953, Extraction of acetic acid from water: 2. Ethyl acetate—acetic acid water.
- [60] BASF, DE 2 545 658, (1975), (H. Kiefer, H. Hohenschutz, J. E. Schmidt).
- [61] Huls AG, DE-OS 3 428 321, (1984), (M. Zolffel).
- [62] BP Chemicals Ltd., EP-A 0181 078, (1984), (J. J. Anderson, D. J. Drury, J. E. Hamlin, A.).
- [63] Ullmann, 4th ed. 7, pp. 362 – 373.
- [64] Air Products and Chemicals, EP 26415, (1979), J.V. Martinez de Pinillos, G. B. de la Mater, H. Ladenheim.
- [65] W. Waring, Chem. Rev.; 51 pp. 171 – 183, 1952.
- [66] National Association of Corrosion Engineers Publication 5A 174, July 1974, pp. 13 – 18.
- [67] Hunsmann, W., Chem. Ing. Tech.; 39: pp. 1142-1145, 1967, Evaporation equilibrium of formic acid + acetic acid and carbon tetrachloride + perchloroethylene mixtures.
- [68] Dowden B. F., Bennett H. J., J., Water Pollut. Control Fed; 37, pp. 1308 – 1316, 1965.
- [69] Kudryavtseva, L. S., Susarev, M. P., Eizen, O. G, Russ. J. Phys. Chem.; 40: pp. 1416-1419, 1966.
- [70] Chao J., Zwolinski B. J., J. Phys. Chem.; Data, 7(1): pp. 363 – 377, 1978.
- [71] Kokai US 82 24324, (1982).
- [72] Berg L., Yeh I., US 4 642 166, (1986).

- [73] Berg L., US 4 670 105, (1987).
- [74] Renon H., Asselineau L., (1971), Calcul sur ordinateur des équilibres liquide – vapeur et liquide – liquide, ed. Techni. p. Paris.
- [75] Smith M., Van Ness, Abbott M., (2005), Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, ed. McGraw-Hill, Boston.
ISBN: 978-0-07-310445-4, 978-0-071-24708-5 et 978-0-072-40296-4
- [76] Raouf Z., (2010), Etude de l’Influence de la fonction d’excès de Gibbs sur la performance d’un transformateur de chaleur a absorption. (A.H.T). pp. 87.
- [77] Teja A. S. and Holm L. J., (2000), Distillation : Vapour Liquid Equilibrium Theory. Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA, USA. Academic Press.
- [78] Wade J., Merriman R. W., Chem. Soc., Trans.; 103: pp. 1790-1801, 1913, The azeotropic mixtures of ethyl acetate, ethyl alcohol, and water at pressures above and below the atmospheric pressure. Part I.
- [79] Swietoslawski, W. (1963), Azeotropy and Polyazeotropy. Oxford Pergamon Press.
- [80] Malesinski W., (1965), Azeotropy and Other Theoretical Problems of Vapor-Liquid Equilibrium. Interscience, New York.
- [81] Raouf Z., (2010), Etude de l’Influence de la fonction d’excès de Gibbs sur la performance d’un transformateur de chaleur a absorption. (A.H.T). pp 95.
- [82] Renon H., Prausnitz J.M., AIChE J.; 14: pp. 135-144, 1968, Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures.
doi:10.1002/aic.690140124.
- [83] Beneke D., Peters D.,(2012), Glasser and Hildebrandt, Understanding Distillation Using Column, ed. Wiley.
ISBN: 978-1-118-47729-8
- [84] Abrams D.S., Prausnitz J.M., AIChE J.; 21(1): pp. 116–128, 1975, Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems.
- [85] Gmehling J., Menke J., Krafczyk J. et Fischer K., (1994), Azeotropic data, Parts I and II. VCH-Publishers, Weinheim, New York.
- [86] DIPPR. (2012), 801 Database. Data Compilation of Pure Compound Properties.
- [87] Fredenslund A., Jones R.L., Prausnitz J.M., AIChE J.; 21: pp. 1086–1099, 1975, Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures.
doi:10.1002/aic.690210607.

- [88] Doherty M.F., Perkins J.D., Chem. Eng. Sc.; 33: pp. 281, 1978, On the Dynamics of Distillation Process - I. The Simple Distillation of Multicomponent Non-Reacting, Homogeneous Liquid Mixtures.
- [89] Doherty M.F., Perkins J.D., Chem. Eng. Sc.; 33: pp. 569, 1978, On the Dynamics of Distillation Processes-II. The Simple Distillation of Model Solutions.
- [90] Doherty M.F., Malone M.F.,(2001), Conceptual Design of Distillation Systems, MCGRAW HILL, New York.
- [91] Matsuyama H. et Nishimura H., J. Chem. Eng., Japan; 10(3): pp. 181-191, 1977, Topological and thermodynamic classification of ternary vapor-Liquid equilibria.
- [92] Matsuyama H., J. Chem. Eng. Japan; 11: pp. 427,1978, Restrictions on Patterns of Residue Curves around Heterogeneous Azeotropes.
- [93] Doherty M.F., Perkins J.D., Chem. Eng. Sc., 34: pp. 1401, 1979, On the Dynamics of Distillation Process - III. The Topological Structure of Ternary Residue Curve Maps.
- [94] Widagdo S., Seider W.D., AIChE J.; 42: pp. 96, 1996, Azeotropic Distillation.
- [95] Stichlmair J., Fair J.D., (1998), Distillation – Principles & Practice, ed. WILEY, London.
- [96] Kiva V.N.; Hilmen E.K.; Skogestad S., Chem. Eng. Sc.; 58: pp. 1903-1953, 2003, Azeotropic phase equilibrium diagrams.
- [97] Bernot C., Doherty M.F., Malone M.F., Chem. Eng. Sc.; 45: pp. 1207, 1990, Patterns of Composition Change in Multi component Batch Distillation.
- [98] Bernot C., Doherty M.F., Malone M.F., Chem. Eng. Sc.; 46: pp. 1311, 1991, Feasibility and Separation Sequencing in Multicomponent Batch Distillation.
- [99] Hilmen S., E K; Kiva, V N; Skogestad, AIChE J.; pp. 752–759, 2002, Topology of ternary VLE diagrams: Elementary cells.
- [100] Perry R.H., Green D., Maloney J.O., (1997), Perry's Chemical Engineers Handbook, 7th ed., MCGRAW-HILL, New York.
- [101] Serafimov L. A., Russ. J. Phys. Chem.; 44: pp. 567–571,1970,The azeotropic rule and classification of multicomponents mixtures VII diagrams for ternary mixtures.
- [102] Bouillot B., (2020), Introduction aux Méthodes thermodynamique pour le génie des procédés, Choix d' un modèle thermodynamique et simulation, mines Saint-Etienne.
- [103] Lelkes Z., Lang P., Benadda B., Moszkowicz P., AIChE Journal; 44: pp. 810-822, 1998, Feasibility of extractive distillation in a batch rectifier.

- [104] Steger C., Varga V., Horvath L., Rev E., Fonyo Z., Meyer M., Lelkes Z., Chem. Eng. Process.; 44: pp. 1237-1256, 2005, Feasibility of extractive distillation process variants in batch rectifier column.
- [105] Varga V., (2006), Distillation extractive discontinue dans une Colonne de Rectification et dans une Colonne Inverse. Thèse de Doctorat de l'INP – Toulouse.
<http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00000406/01/varga.pdf>
- [106] Rodriguez-Donis I., Papp K., Gerbaud V., Joulia X., Rev E., Lelkes Z, AIChE Journal; 53(8): p. 1982-1993, 2007, Column configurations of continuous heterogeneous extractive distillation.
- [107] Brüggemann S., Marquardt W., AIChE J.; 50: pp. 1129-1149, 2004, Shortcut methods for no ideal multicomponent distillation: 3 extractive distillation columns.
- [108] Rodriguez-Donis I., Gerbaud V., Joulia X., Ind. Eng. Chem. Res.; 48(7): pp. 3544-3559, 2009, Thermodynamic insights on the feasibility of homogeneous batch extractive distillation. Azeotropic mixtures with heavy entrainer.
- [109] Frank T.C., Chem. Eng. Prog.; 12: pp. 52–63, 1997, Break azeotropes with pressure-swing sensitive distillation.
- [110] Modla G., Lang P., Chem. Eng. Sci.; 63(11), pp. 2856-2874, 2008, Feasibility of new pressure swing batch distillation methods.
- [111] Fulgueras A.M., Poudel J., Kim D.S., Cho J., Korean J. Chem. Eng.; 33: pp. 46–56, 2016, Optimization study of pressure-swing distillation for the separation process of a maximum-boiling azeotropic system of water ethylenediamine.
<https://doi.org/10.1007/s11814-015-0100-4>
- [112] Luyben W.L., Comput. Chem. Engin.; 50: pp. 1–7, 2013, Comparison of extractive distillation and pressure-swing distillation for acetone/chloroform separation.
<https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2012.10.014>
- [113] Phimister J.R., Seider W.D., Ind. Eng. Chem. Res.; 39: pp. 122–130, 2000, Semi-continuous, pressure swing distillation.
<https://doi.org/10.1021/ie9904302>.
- [114] Luyben W.L., Ind. Eng. Chem. Res.; 47: pp. 2696–2707, 2008, Comparison of extractive distillation and pressure swing distillation for acetone-methanol separation.
<https://doi.org/10.1021/ie701695u>

- [115] Liadosa E., Montón J.B., Burguet M., Computer simulation and economic optimization. *Chem. Eng. Proc.*; 7: pp. 1266–1274, 2011, Separation of di-n-propylether and n-propyl alcohol by extractive distillation and pressure-swing distillation.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2011.07.010>
- [116] Wang S.J., Huang K., *Chem. Eng. Process.*; 60: pp. 65–76, 2012, Design and control of acetic acid dehydration system via heterogeneous azeotropic distillation using p-xylene as an entrainer.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.06.041>
- [117] Wei H., Wang F., *Ind. Eng. Chem. Res.*; 33: pp.1463–1478, 2013, Design and control of dimethyl carbonate–methanol separation via pressure-swing distillation.
<https://doi.org/10.1021/ie3034976>.
- [118] Hosgor E., Kucuk T., Oksall. N., Kaymak D. B., *Comp. & Chem. Eng.*; 67: pp 166 - 177, 2014, Design and control of distillation processes for methanol–chloroform separation.
- [119] Li X., Yang X., Wang S., Yang J., Wang L., Zhu Z., Cui P., Wang Y. G., *J. Process. Saf. Environ. Prot.*; 128: pp. 85–94, 2019, Separation of ternary mixture with double azeotropicsystem by a pressure-swing batch distillation integrated with quasi-continuous.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.05.040>
- [120] Li X., Gen X., Cui P., Yang J., Zhu Z., Wang Y., *Appl. Therm. Eng.*; 154: pp. 519–529, 2019, Thermodynamic efficiency enhancement of pressure-swing distillation process via heat integration and heat pump technology.
doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.03.118
- [121] Chaniago Y., Hussain A., Andika R., Lee M., *ACS Sustainable Chem. Eng.*; 7: 22, 2019, Reactive Pressure-Swing Distillation toward Sustainable Process of Novel Continuous Ultra-High-Purity Electronic-Grade Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate Manufacture.
doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b05251
- [122] Shi P., Zhang Q., Zeng A., Ma Y., Yuan X., , *Energy*; 196: 117095, 2020, Eco-efficient vapor recompression-assisted pressure-swing distillation process for the separation of a maximum-boiling Azeotrope.
[doi:10.1016/j.energy.2020.117095](https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117095)
- [123] Tao, H., Chang, W., Wan, H., Guan, G. *Huaxue Gongcheng*; 35(7): 38, 2007, Study on isobaric vapor-liquid equilibrium of formic acid-water-n-butyl formate systems.

- [124] Zaretskii, M.I., Rusak, V.V., Chartov, E.M., A review *Coke Chem.*, 54: pp. 211–214, 2011, Sulfolane in liquid extraction.
- [125] Zaretskii, M.I., Rusak, V.V., Chartov, E.M.: A review *Coke Chem.*; 54: pp. 299–301, 2011, Extractive rectification by means of sulfolane in chemical technology.
- [126] Pub Chem Open Chemistry Database, 2018.
- [127] Kus, S., Srinivasan, S., Kozik, V., Bak, A., Dybal, P., Yap, K.M. , Li, H., Online, real time electrochemical corrosion monitoring in low conductive fluids—Sulfolane aromatic extraction. In *Proceedings of the NACE Corrosion 2018*, Phoenix, AZ, USA, 2018.
- [128] Yu, Y. -X., Liu, J. -G., Gao, G. H., *J. Chem. Eng. Data*; 45: 570-574, 2000, Isobaric vapor-liquid equilibria and excess volumes for the binary mixtures water + Sulfolane, Water + tetraethylene glycol, and benzene + tetraethylene glycol.
- [129] Rivenq, F. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, pp. 1392-1395, 1961, Vapor-liquid data for the system water - propionic acid.
- [130] Ito, T., Yoshida, F. *J. Chem. Eng. Data*; 8: pp. 315-20, 1963, Vapor-Liquid Equilibria of Water-Lower Fatty Acid Systems. Water- Formic Acid, Water-Acetic Acid and Water-Propionic Acid.
- [131] Olson, J. D., Morrison, R. E., Wilson, L. C. *Ind. Eng. Chem. Res.*; 47: pp. 5127-5131, 2008, Thermodynamics of Hydrogen-Bonding Mixtures. 5. GE, HE, and TSE and Zeotropy of Water + Acrylic Acid.
- [132] Lloyd Berg, An-I Yeh, Dehydration of propanoic acid by extractive distillation, United States Patent Number 4670105, 1987.
- [133] Conti J.J., Othmer D.F., Gilmont H., *J. Chem. Eng. Data*; 5(3): pp. 301-307, 1960, , Composition of vapors from boiling binary solutions. Systems containing formic acid, acetic acid, and chloroform.
- [134] Kushner T. M., Tatsievskaya G. I., Irzun V. A., Volkova L. V., Serafimov L. A7 *Russian Journal of Physical Chemistry*, A. 40, 3010, 1966.
- [135] Gilburd M. M., Moin F. B., Pazdersky Yu. A. et al., *Zh. Pik. Khimii*, (Leningrad); pp. 857- 915, 1984.
- [136] Tamir, A, Dragoescu, C., Apelblat, A., Wisniak, , *J. Fluid Phase Equilib.*; 10: pp. 9-42, 1983, Heats of vaporization and vapor-liquid equilibria in associated solutions containing formic acid, acetic acid, propionic acid and carbon tetrachloride.

- [137] Vrevskii, M. S., Glagoleva, A. A., Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va, Chast Khim.; pp. 59-608, 1927, The dissociation of formic acid vapors and the equilibrium between its aqueous solutions and their vapors.
- [138] Campbell, A. N., Campbell, A. J. R. Trans. Faraday Soc.; 30: pp. 1109, 1934, The thermodynamics of binary liquid mixtures: formic acid and water.
- [139] Sheinker, Yu. N., Peresleni, E. M. Zh. Fiz. Khim.; 26: pp. 1103, 1952, Phase equilibrium of liquid and vapor in some binary systems at reduced pressures.
- [140] Mel'nikov, N. P., Tsirlin, Yu. A. Zh. Fiz. Khim.; 30, pp. 2290-3, 1956, The Vapor-Liquid Equilibrium in the Water-Formic Acid System.
- [141] Rivenq, F., Bull. Soc. Chim. Fr.; pp. 1505-1507, 1960, Ebulliometry of formic acid + water mixtures.
- [142] Kato, M., Yoshikawa, H., Yamaguchi, M. Fluid Phase Equilib.; 54: pp. 47, 1990, Vapor-liquid equilibrium measurements of three binary systems made of formic acid, acetic acid and propionic acid by the dew-bubble point temperature method.
- [143] Plewes, A. C., Pei, D. C., Code, R. K. Can. J. Chem. Eng.; 37: pp. 121-5, 1959, Some thermodynamic properties of the system formic acid + water.
- [144] Udoenko, V. V., Aleksandrova, L. P, Russ. J. Phys. Chem.; 34: pp. 655-658, 1960, Vapor pressure in three-component systems. III the formic acid-1, 2-di-chloroethane-water system.
- [145] Rivenq, G., Ind. Chim. (Paris); 38: pp. 311-21, 1953, Thermodynamic study of temperature-vapor composition and of temperature- liquid composition curves for acetic acid water at 760mm.
- [146] Achary, M. V. R.; Rao, M. M. (see narasi m 1) Trans. Indian Inst. Chem. Eng.; 1: pp. 29, 1947.
- [147] Mikhailova, O. K.; Markuzin, N. P., Zh. Prikl. Khim.; 2: pp. 541-544, 1983, Liquid-gas equilibria and calculating of the aggregating constant in gaseous phase of the system formic acid+propionic acid system at 40 C.
- [148] Sako, T., Hakuta, T., Yoshitome, H. J. Chem. Eng. Jpn.; 18: pp. 420, 1985.
- [149] Rafflenbeul, L.; Hartmann, H. Chem.-Ing.-Tech.; 7: pp. 145, 1978.
- [150] Amer Amezaga, S. An. Quim.; 71: pp. 127, 1975, Vapor-liquid equilibrium at 760 mm of binary systems formed by propionic acid with water and n-amyl, isoamyl, sec-amyl, t-amyl, and n-hexyl alcohols.

- [151] Brazauskiene, J., Mishchenko, K. P., Ciparis, J. Liet. TSR Aukst. Mokyklu Mokslo Darb., Chem. Chem. Technol.; 6: pp. 141,1965, The liquid-vapor equilibrium in the propionic acid - water system under isothermal conditions (40, 50, 60C).
- [152] Zheleznyak, A. S., Zh. Fiz. Khim.; 36(2): pp. 322-236,1962, Study of the azeotropism in binary systems which forming with low molecular organic acid with water.
- [153] Dakshinamurty, P., Rao, G. J., Rao, C. V., J. Appl. Chem. (London); pp. 211-226, 1961, Vap.-liq. equilibrium in the system water + propionic system.
- [154] Johnson, A. I., Furter, W. F., Barry, T. W., Can. J. Technol.; 32: pp. 179-186,1954, A phase equilibrium study of the system n-octane - water - propionic acid.
- [155] Murayama Y., Kogyo Kagaku Zasshi; 82: pp. 550-554,1961, Vapor-liquid equilibrium of acetic acid - formic acid - water.
- [156] Mondeja, G. D., Tec. Ing. Quim; pp. 4-19, 1974.
- [157] Li, G., Qiao, Q., Wang, S., Song, T, Huaxue Gongcheng; 21(2): pp. 72-76,1993, VLE of Binary System Containing Formic Acid.
- [158] Povarnin, G., Markov, V., Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va, Chast Khim.; 55, pp. 381-382, 1924, The system acetic acid - water.
- [159] Keyes, D. B., Ind. Eng. Chem.; 25: pp. 569,1933, Liquid-vapor composition curves of acetic acid and water subatmospheric pressures.
- [160] York, R., Holmes, R. C, Ind. Eng. Chem.; 34: pp. 345-350,1942, Vapor-liquid equilibria of the system acetone - acetic acid - water.
- [161] Gilmont, R., Othmer, D. F., Ind. Eng. Chem.; 36: 1061,1944, Composition of vapors from boiling binary solutions water - acetic acid system at atmospheric and subatmospheric pressures.
- [162] Aristovich, V. Yu., Lutugina, N. V., Malenko, Y. I., Morachevskii, A. G., Zh. Prikl. Khim. Leningrad; 33: 2693,1960, Liquid-vapor equilibrium in the process of rectification of the ternary system water + formic acid + acetic acid.
- [163] Zhong, X., Huang, Y., Chem. Eng. China; 5: pp. 64-72,1983, Determination and Relating of VLE of Aceticacid-Methanoic Acid-Water System.
- [164] Brown, I, wald, A. H., Aust. J. Sci. Res.; 3: 306, 1950, Liquid-Vapour Equilibria I. The Systems Carbon-Tetrachloride.
- [165] Altsheler, W. B., Unger, E. D., Kolachov, P., Ind. Eng. Chem.; 43: 2559,1951, Improved still for liquid-vapor equilibria data on systems: ethanol - water and acetic acid - water.

- [166] Garwin, L., Haddad, P. O., *Ind. Eng. Chem.*; 45: 1558,1953, Dimethylaniline as an aid in acetic acid + water separation.
- [167] Garner, F. H., Ellis, S. R. M., Pearce, C., *J. Chem. Eng. Sci.*; 3: 48,1954, Extraction of acetic acid from water: 3 binary vapour-liquid equilibrium data.
- [168] Ellis, S. R. M., Bahari, E. Br., *Chem. Eng.*; 1: 210, 1956, Vapour-liquid equilibrium at low concentrations acetic acid + water, nitric acid + water.
- [169] Marek, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.*; 21: pp. 269-80,1956, VLE in mixtures containing an associating substance III binary and ternary system of water, acetic acid and acetic anhydrides at 400 mm hg.
- [170] Arich, G., Tagliavini, G. *Ric. Sci.*; 28: 2493,1958, Liquid-vapor equilibrium isotherms for the water-acetic acid system.
- [171] Ocon, J., Lamela, M., Espantoso, J. *An. R. Soc. Esp. Fis. Quim.*; B, 56: pp. 841-856, 1960, Vapor-liquid equilibrium: VII The system water + acetic acid.
- [172] Campbell, A. N., Kartzmark, E. M., Gieskes, J. M. T. M. *Can. J. Chem.*; 41: 407, 1963, Vapor-liquid equilibria, densities, and refractivities in the system acetic acid - chloroform - water at 25,31C.
- [173] Ramalho, R. S., James, W., Carnahan, J. F., *J. Chem. Eng. Data* 9: pp. 215-217, 1964, Effect of alkaline-earth chlorides on vapor-liquid equilibrium of acetic acid + water system.
- [174] Tsiparis, I. N., Smorigaite, N. Yu., *Zh. Obshch. Khim.*; 34: pp. 3867-3872, 1964 Liquid-vapor equilibrium in the systems acetic acid + water and acetic acid + water + salt under isothermal (40 and 60 c) and isobaric (760 mm) conditions.
- [175] Sebastiani, E., Lacquaniti, L., *Chem. Eng. Sci.*; 22: pp. 1155-1162,1967, Acetic acid - water system thermodynamical correlation of vapor-liquid equilibrium data.
- [176] Haddad, P. O., Edmister, W. C., *J. Chem. Eng. Data*; 7: pp. 275-278, 1972, Phase equilibria in acetic acid + diethylketone + water system.
- [177] Lazeeva, M. S., Markuzin, N. P., *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)*; 46: pp. 360-363,1973, Experimental Data on Phase Equilibrium and on Chemical Equilibrium in the Vapor in the System Acetic Acid-Water at 20 deg.
- [178] Linek, J., Wichterle, I., *Collect. Czech. Chem. Commun.*; 39: pp. 3395-3402, 1974, Liquid-vapour equilibrium in the ternary isopropyl acetate + water + acetic acid and isopropyl acetate + water + acrylic acid systems at 200 torr.

- [179] Cruz, J. L., Renon H., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*; 18: 168,1979, Nonideality in weak binary electrolytic solutions: vapor-liquid equilibrium data and discussion of the system water + acetic acid.
- [180] Narayana, A. S., Naik, S. C., Rath, P., *J. Chem. Eng. Data*; (4): pp. 483-485,1985, Salt Effect in Isoobaric Vapor-Liquid Equilibria of Acetic Acid-Water System.
- [181] Vercher, E., Vazquez, M. I., Martinez-Andreu, A., *J. Chem. Eng. Data*; 46(6): pp. 1584-1588, 2001, Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Water + Acetic Acid + Lithium Acetate.
- [182] Calvar, N.; Dominguez, A.; Tojo, J. *Fluid Phase Equilib.*; 235: pp. 215-222, 2005, Vapor liquid equilibria for the quaternary reactive system ethyl acetate + ethanol +water + acetic acid and some of the constituent binary systems at 101.3 kPa.
- [183] Chang, W., Guan, G., Li, X., Yao, H., *J. Chem. Eng. Data*; 50: pp. 1129-1133, 2005, Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Water + Acetic Acid + (n-Pentyl Acetate or Isopropyl Acetate).
- [184] Bernatova, S., Aim, K., Wichterle, I. *Fluid Phase Equilib.*; 247: pp. 96-101,2006, Isothermal vapour liquid equilibrium with chemical reaction in the quaternary water + methanol + acetic acid + methyl acetate system, and in five binary subsystems.
- [185] Xie, Q., Wan, H., Han, M., Guan, G., *Fluid Phase Equilib.*; 280(1-2): pp. 120-128, 2009, Investigation on isobaric vapor liquid equilibrium for acetic acid +water +methyl ethyl ketone + isopropyl acetate.
- [186] Navarro-Espinosa I., Cardona, C. A., Lopez, J. A., *Fluid Phase Equilib.*; 287, pp. 141-145, 2010, Experimental measurements of vapor liquid equilibria at low pressure: Systems containing alcohols, esters and organic acids.

Annexe A

Annexe 1

Equilibres liquide –vapeur expérimentaux du système acide formique – eau disponibles dans la littérature				
Année	Domaine de température [K]	Domaine de pression [bar]	Type d'équilibre	Référence
1927	353	0,37144 -0,52062	T_{xy}	[137]
1927	333	0,15065 - 0,19918	T_{xy}	[137]
1927	333	0,15070 - 0,19920	T_{xy}	[24]
1932	-	0,999	xy	[28]
1934	303	0,03126 - 0,06959	T_{xy}	[138]
1939	306 - 315	0,06530	P_{xy}	[26]
1939	345 - 350	0,33600	P_{xy}	[26]
1939	291 - 304	0,03330	P_{xy}	[26]
1942	307	0,05500 - 0,05750	T_{xy}	[40]
1952	301 - 315	0,06670	P_{xy}	[139]
1952	316-329	0,13330	P_{xy}	[139]
1952	333 - 344	0,26660	P_{xy}	[139]
1956	373 - 380	1,01320	P_{xy}	[140]
1958	301 - 315	0,06666	P_{xy}	[29]
1958	334 - 344	0,26664	P_{xy}	[29]
1958	316 - 328	0,13332	P_{xy}	[29]
1959	374 - 380	1,01000	P_{xy}	[143]
1960	333	0,16065 - 0,25864	T_{xy}	[144]
1960	303	0,03479 - 0,07266	T_{xy}	[144]
1960	318	0,07250 - 0,14160	T_{xy}	[144]
1960	373 - 380	1,01325	P_{xy}	[133]
1960	373 - 381	1,01325	P_{xy}	[141]
1960	353 - 362	0,53329	P_{xy}	[141]
1960	366 - 374	0,79993	P_{xy}	[141]
1960	334 - 345	0,26664	P_{xy}	[141]
1960	316 - 328	0,13332	P_{xy}	[141]
1961	373 - 380	1,01320	P_{xy}	[155]
1963	311 - 321	0,09330	P_{xy}	[130]
1963	335 - 345	0,26660	P_{xy}	[130]
1963	374 - 380	1,01320	P_{xy}	[130]

1974	373 - 380	1,01320	P_{xy}	[156]
1984	407 - 417	3,13090	P_{xy}	[135]
1984	392 - 401	2,03000	P_{xy}	[135]
1993	373 - 380	1,01300	P_{xy}	[157]
2007	373 - 380	1,01300	P_{xy}	[123]
2009	374 - 380	1,01330	P_{xy}	[25]
2009	320 - 328	0,13330	T_{xy}	[25]

Annexe 2

Equilibres liquide –vapeur expérimentaux du système acide acétique – eau disponibles dans la littérature				
Année	Domaine de température	Domaine de pression [bar]	Type d'équilibre	Référence
1921	372 - 390	1,01	T_{xy}	[30]
1924	-	1,01	xy	[158]
1933	322- 355	0,13 - 0,46	T_{xy}	[159]
1942	373 - 386	1,01	T_{xy}	[160]
1944	329 - 391	0,17 - 1,01	T_{xy}	[161]
1947	353 - 373	0,55 - 0,70	P_{xy}	[146]
1947	373 - 391	1,01	T_{xy}	[146]
1950	373 - 391	1,01	T_{xy}	[164]
1951	-	1,01	xy	[165]
1952	295 - 530	0,03-35,48	T_{xy}	[32]
1953	373 - 388	1,01	T_{xy}	[166]
1953	373 - 391	1,01	T_{xy}	[145]
1954	373 - 389	1,01	T_{xy}	[167]
1956	371 - 390	0,96 - 1, 00	T_{xy}	[168]
1956	355 - 370	0,53 - 0,99	T_{xy}	[169]
1957	294 - 391	0,02 - 1,01	T_{xy}	[29]
1958	342 - 363	0,18 - 0,69	P_{xy}	[170]
1960	373 - 391	1,01	T_{xy}	[133]
1960	373 - 391	1,01	T_{xy}	[171]
1963	298	0,02 - 0,03	P_x	[172]
1963	317 - 389	0,09 - 1,01	T_{xy}	[130]
1964	373 - 389	1,01	T_{xy}	[173]
1964	313 - 333	0,05 - 0,19	P_{xy}	[174]
1966	311 - 319	0,06 - 0,07	T_{xy}	[134]
1967	373 - 386	1,01	T_{xy}	[175]
1972	342	0,18 - 0,31	P_{xy}	[176]
1973	392 - 352	0,01 - 0,47	P_{xy}	[177]
1974	339 - 344	0,26	T_{xy}	[178]

1977	339 - 391	0,27 - 1,01	T_x	[33]
1979	373 - 373	0,98 - 1,08	TP_{xy}	[179]
1983	391 - 421	1,8 - 2,7	T_{xy}	[35]
1985	372 - 502	0,56 - 27,78	P_y	[36]
1985	372 - 502	0,56 - 27,78	P_{xy}	[36]
1985	372 - 390	0,99	T_{xy}	[180]
1985	373	1,01	T_{xy}	[148]
2001	343	0,19 - 0,30	P_{xy}	[38]
2001	372 - 390	1,00	T_{xy}	[181]
2005	373 - 386	1,01	T_{xy}	[182]
2005	373 - 388	1,01	T_{xy}	[183]
2006	323	0,07 - 0,12	P_{xy}	[184]
2009	373 - 386	1,01	T_{xy}	[25]
2009	373 - 388	1,01	T_{xy}	[185]
2010	366 - 370	0,77	T_{xy}	[186]
2009	374 - 389	1,01	T_{xy}	[185]
2014	373 - 391	1,01	T_{xy}	[31]

Annexe 3

Travaux d'équilibres liquide-vapeur expérimentaux du système acide formique – acide acétique.				
Année	Domaine de température [K]	Domaine de pression [bar]	Type d'équilibre	Référence
1949	373 - 391	1,010	T_{xy}	[37]
1960	373 - 391	1,013	T_{xy}	[162]
1960	373 - 391	1,013	TP_{xy}	[133]
1966	301 - 319	0,066	T_{xy}	[134]
1966	334 - 353	0,266	T_{xy}	[134]
1967	317 - 334	0,133	T_{xy}	[67]
1967	292 - 308	0,04	T_{xy}	[67]
1967	375 - 386	1,013	T_{xy}	[67]
1983	313	0,0472 - 0,115	P_{xy}	[147]
1983	373 - 390	1,01	T_{xy}	[163]
1983	302	0,0253 - 0,0694	P_{xy}	[136]
1987	373 - 390	1,01	T_{xy}	[39]
1990	373 - 390	1,00	T_{xy}	[142]
1990	375 - 387	1,00	T_{xy}	[142]
2001	343	0,196 - 0,372	P_{xy}	[38]

Annexe 4

Equilibres liquide –vapeur expérimentaux du système acide propanoïque+eau disponibles dans la littérature				
Année	Domaine de température	Domaine de pression	Type d'équilibre	Référence
1942	307	0,055 – 0,058	P_x	[40]
1943	372 - 414	1,01	T_{xy}	[41]
1954	371- 414	1,01	T_{xy}	[154]
1961	372 - 401	1,01	T_{xy}	[153]
1961	324 - 414	1,01	T_{xy}	[129]
1962	311 - 373	0,06 - 1,01	TP_x	[152]
1962	372 - 395	1,01	T_{xy}	[44]
1963	317 - 404	1,01	T_{xy}	[130]
1965	313 - 333	0,01 - 0,19	P_{xy}	[151]
1966	373 - 401	1,01	T_{xy}	[134]
1975	372 - 410	1,01	T_{xy}	[150]
1978	332 - 372	0,05 - 1,03	P_{xy}	[149]
1985	373	1,01	T_{xy}	[148]
2001	343	0,09 - 0,32	P_{xy}	[38]
2008	325 - 373	0,13 - 1,01	T_x	[43]
2008	325	0,133	TP_{xy}	[43]
2008	349	0,4	TP_{xy}	[43]
2008	373	1,013	TP_{xy}	[43]
2009	324 - 354	0,133	P_{xy}	[25]
2009	372 - 404	1,013	P_{xy}	[25]

Annexe 5

Equilibres liquide–vapeur expérimentaux du système acide formique - acide acétique disponible dans la littérature				
Année	Domaine de température [K]	Domaine de pression [bar]	Type d'équilibre	Référence
1962	377 - 398	1,013	T_{xy}	[44]
1967	375 - 407	1,013	T_{xy}	[134]
1975	374 - 408	1,010	T_{xy}	[45]
1983	313	0,0123 - 0,115	P_{xy}	[147]
1983	302	0,00719 - 0,06949	P_{xy}	[136]
1990	373 - 413	1,000	T_{xy}	[142]
1990	376 - 407	1,000	T_{xy}	[142]
2001	343	0,072 - 0,373	P_{xy}	[38]

Annexe B



Process analysis of pressure-swing distillation for the separation of formic acid–water mixture

Badra Mahida¹ · Hassiba Benyounes¹ · Weifeng Shen²

Received: 1 June 2020 / Accepted: 17 August 2020 / Published online: 28 August 2020
© Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences 2020

Abstract

The separation of the binary mixture formic acid–water is difficult by conventional distillation since it forms maximum boiling azeotrope at atmospheric pressure. The separation by altering the column pressure is possible if the pressure has a considerable effect on the azeotropic composition. The previous studies of vapor–liquid equilibrium of binary system formic acid–water have shown that the azeotrope is sensitive to pressure. This work aims to study the effect of the concentration of formic acid in the binary mixture formic acid–water on the ease of separation using two distillation columns operating at different pressures, which are determined by the composition variation of the azeotrope with pressure. The process consists of two-column, the first column operating at pressure of 1.96 bar to recover water and the second column operating at pressure of 0.267 bar to recover formic acid. The best operating parameters have been determined to get the high recovery ratio of formic acid.

Keywords Vapor–liquid equilibrium · Maximum boiling azeotrope · Pressure-swing distillation · Process simulation · UNIQUAC model

Introduction

Formic acid is used extensively in the pharmaceutical, leather and tanning, textile, dyeing, rubber and manufacturing industries. Formic acid is also produced as a by-product of the oxidation of n-butane. Both commercial methods give aqueous mixtures of formic acid (Herbinet and Battin-Leclerc 2011). The separation of formic acid from aqueous waste streams released from industries is important and essential from the points of view of pollution control and recovery of useful materials. The disposal of wastewaters containing the most widely used industrial formic acid has been recognized as a significant expense to the industry and environment.

Thus, a formic acid–water mixture forms azeotrope and cannot be separated by a simple distillation process (Chalov et al. 1957). The separation of azeotropic mixtures has

been extensively studied in the literature. Many distillation techniques, including extractive and azeotropic distillation (Luyben 2015; Li and al. 2015; Wang and Huang 2012), pressure-swing distillation (PSD) (Luo et al. 2014; Fulgueras et al. 2016) and salt-addition distillation (Furter 1977), have been proposed or applied in industry to separate azeotropes.

For extractive distillation, a solvent is added to alter relative volatilities of components that need to be separated. For example, Berg and Yeh (1987) explored the extractive distillation for separating formic acid from mixture containing water and formic acid, in which effective solvents are used such as adiponitrile, sulfolane, and salicylic acid, dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide and ethylene glycol ethyl ether acetate. Nevertheless, the addition and recovery of solvents that are essential for extractive distillation will undoubtedly increase the cost of extractive distillation; this process shows some serious disadvantages such as a need of a high energy to achieve desired product purity and for solvent regeneration. Pressure-swing distillation is based on the variation in azeotropic compositions under different pressures (Frank 1997; Fulgueras et al. 2016; Luyben 2013). The efficient separation of binary azeotropic mixture is achieved using two columns operating at two different pressures, which are determined by the composition

✉ Hassiba Benyounes
benyounes.hassiba@gmail.com

¹ Oran Laboratory of Physical Chemistry of Materials, Catalysis and Environment, U.S.T., Oran, Algeria

² School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, People's Republic of China

variation of the azeotrope with pressure. Two high-purity products are obtained at the top of the two columns for the maximum boiling azeotropic mixture (or at the bottom in the case of minimum boiling azeotropic mixture), and the bottom (or top) product of the second column is recycled to the first column. The separation of the azeotropic mixtures by PSD process has been proposed by Lewis (1928). This process has been suggested by other authors to separate azeotropic mixture (Abu-Eishah and Luyben 1985; Chang and Shih 1989). Phimister and Seider (2000) studied the batch application of binary pressure-swing distillation by simulation. They investigated the separation of minimum azeotrope tetrahydrofuran–water by semi-continuous PSD process. Thus far, many researchers have made comparisons between pressure-swing distillation and extractive distillation from the viewpoint of steady-state simulation and dynamic control (Luyben 2008, 2013; Lladosa et al. 2011). For example, Luyben (2008, 2013) explored the separation of minimum boiling acetone–methanol system and maximum boiling acetone–chloroform systems through steady-state simulations. He found that extractive distillation was more suitable than pressure-swing distillation in terms of both capital cost and energy consumption for both these cases.

Similar surveys were carried out; Liadosa et al. (2011) investigated by computer simulation and economic optimization the separation of di-n-propyl ether and n-propyl alcohol mixture by extractive distillation and pressure-swing distillation. Wang et al. (2012) studied the design and control of methylal–methanol separation by extractive distillation; a control structure with the reflux flow rate to feed flow rate ratio was used to maintain the purity requirements of the two products. Wei and Wang (2013) investigated two control structures for separating dimethyl carbonate–methanol using PSD process. Wang et al. (2012) and Wei and Wang (2013) indicate that the performance of extractive and pressure-swing distillation, for separation of azeotropic system, varies from system to another. Consequently, both processes are competitive with each other for the separation of azeotropic system for which azeotropic compositions are sensitive to pressure. Hosgor et al. (2014) compared the two processes for separating methanol–chloroform and explored the controllability of PSD process based on economic advantages. The results published by Cao et al. (2017) indicate that PSD process for azeotropic systems is more economical than extractive distillation in terms of total annual cost. Luyben (2017) developed the economic optimum flowsheet that uses a process with three columns operating at different pressures for the separation of the ternary mixture of acetonitrile, methanol and benzene.

Li et al. (2019a) studied the design of two PSD processes to separate the ternary tetrahydrofuran/methanol/water system. The feasibility of the processes was analysed based on the residue curve maps. The minimum total annual cost

was used to optimize the processes. To improve the separation effect, a third column has been integrated into the batch distillation process to directly separate the methanol/water mixture. Pressure-swing distillation was investigated by Li et al. (2019b) to separate ethanol/acetonitrile binary azeotrope and the parameters were optimized based on the minimum total annual cost. To implement cost saving, heat pump technology was applied to PSD process, and the results show that the heat-pump-assisted pressure-swing distillation saves 62.8% of the operating cost compared with the PSD process. Shi et al. (2020) studied the feasibility and effectiveness of the intensified vapor recompression-assisted PSD process and that improving the heat recovery within process has enabled a reduction in total annual cost and improvement in thermodynamic efficiency in comparison with the conventional process. Chaniago et al. (2019) studied the advanced intensification of propylene glycol monomethyl ether acetate manufacturing by exploiting reactive pressure-swing distillation achieves total reduction in energy, cost, and CO₂ emissions compared to the base case with rigorous optimal reactive distillation and PSD process. Patrick and Mangili (2020) developed the design of two new pressure-enhanced flow schemes for the separation of di-n-propyl ether and n-propanol based on direct heat integration and steam recompression and such alternatives are then compared with the conventional scheme. The results showed that the proposed vapor-recompressed and heat integrated alternatives are more economically attractive, more thermodynamically efficient and ecologically friendly than the conventional process. Wang et al. (2020) investigated the addition of a heat exchanger network in the heat pump with preheater-assisted PSD process to separate an isobutanol/isobutyl acetate mixture to reduce the use of steam in preheaters. Compared with the conventional PSD process, the total annual costs, energy consumption, and CO₂ emission of this process are decreased.

Unlike extractive distillation, pressure-swing distillation that does not need to add any new component can be applied to separate azeotropic mixtures more conveniently and economically.

This work focuses on the study of the separation of the binary azeotropic mixture water–formic acid by PSD process, which represents an alternative separation process to extractive distillation. To investigate how the PSD process works with the formic acid–water azeotropic system, a steady-state simulation was performed using Prosim Plus at different pressures using the UNIQUAC activity coefficient model with the interaction parameters fitted from experimental vapor–liquid equilibrium data (Gmehling and Onken 1982). The design of the PSD process was carried out for mixture formic acid–water containing more than 50 mol.% in water to separate formic acid and water in the distillate products with a high purity of 99.9 mol.%. The best

operating conditions to get a high product purity with less energy consumption were determined.

Methodology

Thermodynamic representation of formic acid–water system

Formic acid and water form a maximum-boiling azeotropic mixture whose boiling point is 107.6 °C at 1.013 bar, it consists of 57.5 mol.% in formic acid (Chalov et al. 1957; Ito and Yoshida 1963).

The vapor–liquid equilibrium data for formic acid–water mixture have been collected from the DECHEMA database (Gmehling and Onken 1982). The vapor–liquid equilibrium diagrams shown in Figs. 1a, b and 2 describe the thermodynamic behavior of the binary system formic acid–water.

The analysis of the vapor–liquid equilibrium (VLE) of the azeotropic mixture formic acid–water at a given pressure was performed first to examine if the composition of the azeotrope is sensitive to the pressure change. Then the simulation of the PSD process was carried out for different feed compositions. Several experimental data of vapor–liquid equilibrium for formic acid–water are reported in DECHEMA database, which are measured at different pressures varying between 1.961 (Gilburd et al. 1984) bar and 0.065 bar (Takagi 1939). From the experimental data given in DECHEMA database, the azeotrope of formic acid–water changes its composition to 41.8 mol.% in formic acid and its temperature to 42.3 °C at a low pressure of 0.065 bar. However, at a pressure of 1.961 bar, the azeotropic composition shifts to 67 mol.% in formic acid and the temperature to 128.3 °C. The experimental VLE data (Gmehling and Onken 1982) of the formic acid–water system at different pressures are illustrated in Fig. 2. This figure shows that changes in pressure shift significantly the composition of the azeotrope.

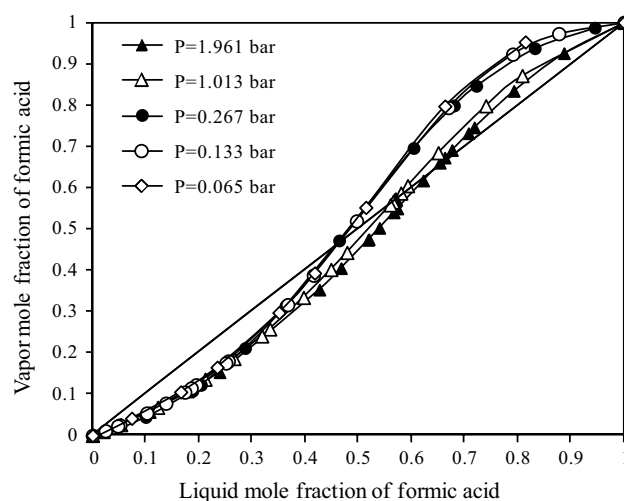
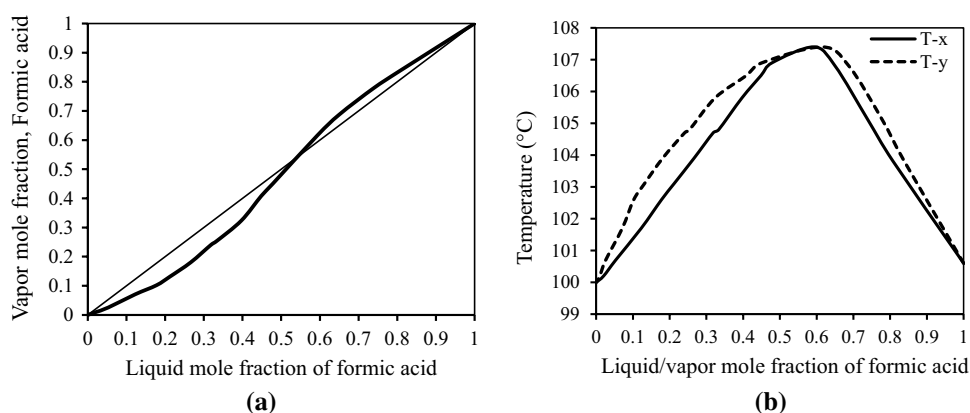


Fig. 2 Experimental vapor–liquid equilibrium data of formic acid–water mixture at different pressures (Gmehling and Onken, 1982)

To evaluate the effects of the operating parameters on the column performance, a series of the simulation experiment have been carried out using the Prosim Plus process simulator. The accuracy of the simulation results is strongly dependent on the quality of the binary parameters of the activity coefficient model used. The UNIQUAC model has been selected to describe the thermodynamic behavior of the formic acid–water mixture. The UNIQUAC method is applicable to many non-electrolytic liquids containing molecules, polar or not, including partially miscible solutions, which makes it an efficient method using only two adjustable parameters for a binary mixture. The method is rather simple to use, but requires experimental data.

The binary interaction parameters of UNIQUAC model have been regressed using the experimental VLE data taken from the DECHEMA database (Gmehling and Onken 1982) employing Simulus Thermodynamic. The UNIQUAC model is frequently applied to describe the behavior of the liquid–vapor equilibrium. In this model, the activity

Fig. 1 Experimental x–y (a) and T–x–y (b) phase diagrams for formic acid–water mixture at $P=1.013$ bar (Ito and Yoshida, 1963)



coefficients of a two-component mixture are described by a combinatorial and a residual contribution (Abrams and Prausnitz 1975).

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{combinatorial}} + \ln \gamma_i^{\text{residual}}, \quad (1)$$

$$\ln \gamma_i^{\text{combinatorial}} = \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + 5q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j,$$

$$\ln \gamma_i^{\text{residual}} = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \left(\frac{\tau_{ij} \theta_j}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right) \right],$$

where

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^N q_j x_j}, \Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^N r_j x_j}, l_i = 5(r_i - q_i) - (r_i - 1), \tau_{ij} = \exp \left(-\frac{A_{ij}}{T} \right),$$

where A_{ij} and A_{ji} are the two adjustable parameters, and x_i , θ_i and Φ_i are, respectively, the molar fraction, surface fraction and volume fraction of component i . l parameter in the UNIQUAC equation depends on r and q . r is the size parameter and q surface parameter of the UNIQUAC equation.

A combinatorial term of activity coefficient (Eq. 1) accounting for differences in size and shape between the components; and a residual term of activity coefficient (Eq. 1) accounting for energy differences between the molecules. The r_i and q_i parameters ‘Van der Waals volume and areas’ are the measures of the molecular volume and area. The only fitted parameters to experimental vapor–liquid equilibrium data are the energy interactions.

The activity coefficients estimated from the mixture boiling temperatures are used to evaluate the non-ideality, using the modified Raoult’s law, expressed by

$$y_i = \frac{x_i P_i^{\circ}}{P}. \quad (2)$$

The regression of the binary parameters of UNIQUAC model was realized using Simulis Thermodynamic by minimizing the objective function of root mean square deviation (Eq. 1).

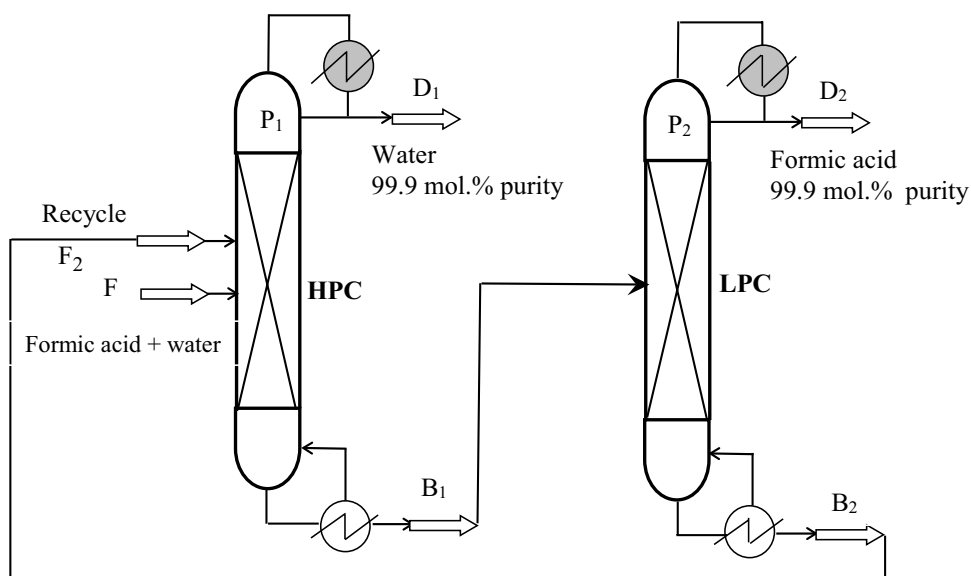
$$\text{RMS} = \frac{1}{n} \left(\sum \left(\frac{T_{\text{exp}} - T_{\text{cal}}}{T_{\text{exp}}} \right)^2 + \sum (y_{\text{exp}} - y_{\text{cal}})^2 \right). \quad (3)$$

The vapor–liquid equilibrium of the formic acid–water system at different pressures was performed to determine the operating pressures for the PSD process.

Description of pressure-swing distillation process

The separation of formic acid–water mixture using PSD process requires two distillation columns operating at different pressures P_1 (high-pressure column HPC) and P_2 (low-pressure column LPC), where the pure components water and formic acid are recovered in the distillate products (D_1) and (D_2) of the first and second columns, respectively, with a high purity of 99.9 mol.%. Since formic acid–water mixture involves a maximum-boiling

Fig. 3 Flow sheet of the PSD process for the separation of the maximum boiling azeotropic formic acid–water mixture



azeotrope, the distillate products are the main product streams. However, the bottom product of the second column which has the composition near to the azeotrope composition at a given operating pressure is recycled to the first column (Fig. 3).

The series of the simulation experiment of the PSD process were carried out for different sets of operating pressure to investigate the performance of the process.

Results and discussion

Vapor–liquid equilibrium analysis

The deviations between the calculated vapor–liquid equilibrium (VLE) using the UNIQUAC model with the fitted binary parameters and experimental VLE data (Gmehling and Onken 1982) were minimized. The root mean square deviations (RMS) between the experimental and calculated data at different pressures varying between 1.961 bar and 0.065 bar are summarized in Table 1.

The vapor–liquid equilibria calculated at different pressures between 1.961 and 0.065 bar using the UNIQUAC model show that the deviations between the experimental (Gmehling and Onken 1982) and calculated azeotropic compositions are small. This confirms the accuracy of the fitted binary parameters of the UNIQUAC model, leading to a good prediction of azeotrope behavior of acid formic–water system in the studied pressure range.

The thermodynamic assessment of the azeotrope behavior shows that the composition of the azeotrope is sensitive to pressure. In the pressure range between 1.961 and 0.065 bar, the experimental and calculated values of the azeotropic composition are very close (Fig. 4).

We noticed from Fig. 4 that the differences between the experimental and the calculated azeotropic composition are limited between 0.133 bar (Chalov et al. 1957) and 0.065 bar (Gmehling and Onken 1982) as a maximum and minimum values for pressures of 0.267 (Chalov et al. 1957) and 1.961 (Takagi, 1939) bar, respectively. Figure 5 illustrates clearly

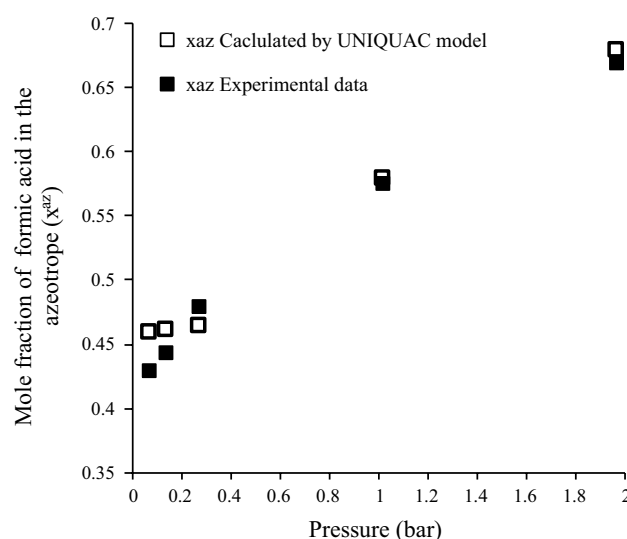


Fig. 4 Variation of the composition of the azeotrope formic acid–water with pressure

these deviations between the experimental and the calculated vapor–liquid equilibria for these two pressures.

The calculated VLE curve is in a good agreement with experimental data for low values of deviation of vapor mole fraction (Fig. 5). Therefore, the calculated equilibrium curve deviates moderately from the experimental when the deviations increase. It confirms the accuracy of the fitted binary interaction parameters for the pressures of 0.267–1.961 bar.

Design of pressure-swing distillation process

The PSD process is based on the pressure sensitivity of the azeotrope. The effect of pressure on the azeotropic composition and temperature for the formic acid–water binary azeotrope is shown in Fig. 6. The illustration clearly shows that the molar fraction of water changes significantly with pressure, which makes it feasible to separate the azeotrope using the PSD process.

The conditions of the feed stream of the PSD process are given in Table 2. The simulations of the PSD process have been carried out to reach the desired high purity of 99.9 mol.% for water and formic acid recovered as distillate products in HPC and LPC columns. However, the composition of the bottom products of each column is near azeotropic composition at each column pressure. Thus, the bottom product composition depends on the operating pressure of the column.

The choice of the operating pressure of the first distillation column depends on the initial feed composition. For mixture concentrated in water, it is more advantageous to operate the first column at a pressure above atmospheric pressure (HPC) ($P_1 = 1.961$ bar) to recover water

Table 1 Binary interaction parameters of UNIQUAC model regressed from experimental data (Gmehling and Onken 1982) for the formic acid (1)–water (2) system at different pressures

P (bar)	A_{12}	A_{21}	RMS (%)
1.961	– 528.292	– 11.737	0.0755
1.013	– 368.524	– 256.428	0.0123
0.267	– 440.992	– 291.394	0.0324
0.133	– 580.498	– 134.961	0.0289
0.065	– 579.650	– 170.320	0.1383

Fig. 5 Experimental and calculated vapor–liquid equilibrium curves of formic acid–water mixture at pressure of 0.267 bar (a) and 1.961 bar (b)

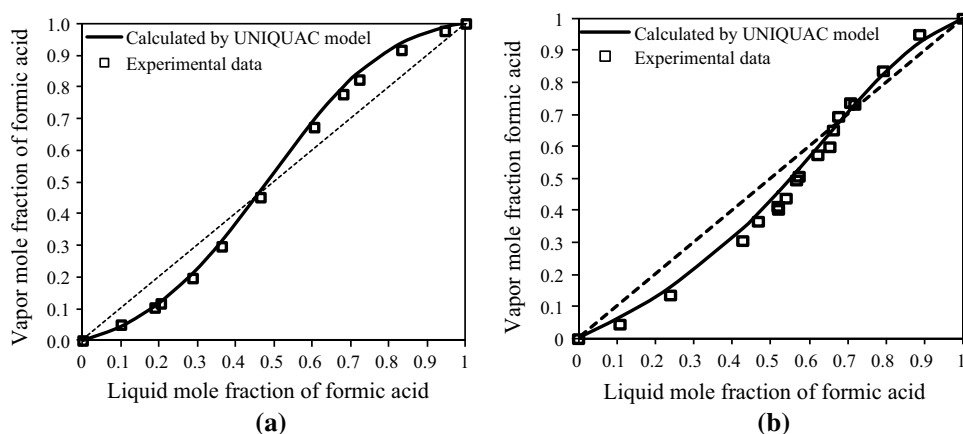


Fig. 6 The pressure dependence of maximum boiling azeotrope of formic acid–water

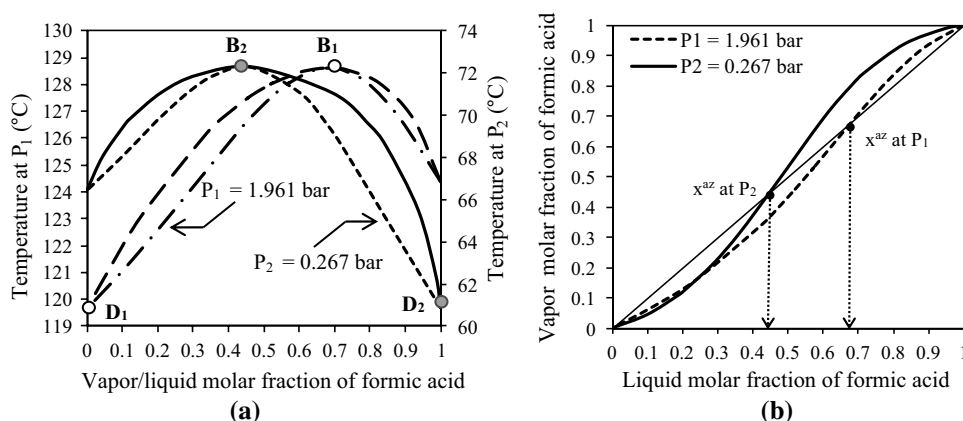


Table 2 Feed conditions of the first column of the PSD process for the separation of formic acid–water mixture

Feed specifications		Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
Composition (mol.%)	Water	50	60	70	80
	Formic acid	50	40	30	20
Flow rate (kmol/h)		100			
Thermal state		Bubble temperature			
Pressure (bar)		1.961			

as the first distillate product (D_1). However, the bottom (B_1) product feeds the second column operating at a pressure below atmospheric pressure (LPC) ($P_2 = 0.267$ bar) to ensure the separation of formic acid in distillate (D_2), such as the azeotropic point moves from one distillation region to another when the pressure changes (Fig. 6). In the pressure selection of the HPC column, the cost of the heating medium used in the column reboiler should be considered. Here the bottom temperature is 128.6 °C at the pressure of 1.961 bar, so low-pressure steam can be used.

Different compositions of the initial mixture containing more than 50 mol. % in water were investigated (Table 2),

for that the operating pressure of the first column (HPC) has been set to 1.961 bar which allows recovering water as distillate with a high purity and recovery ratio (Fig. 6). The second product of formic acid can be separated in the second column at low pressure (LPC), the operating pressure of this column has been varied between 0.267 and 0.065 bar to define the optimal pressure.

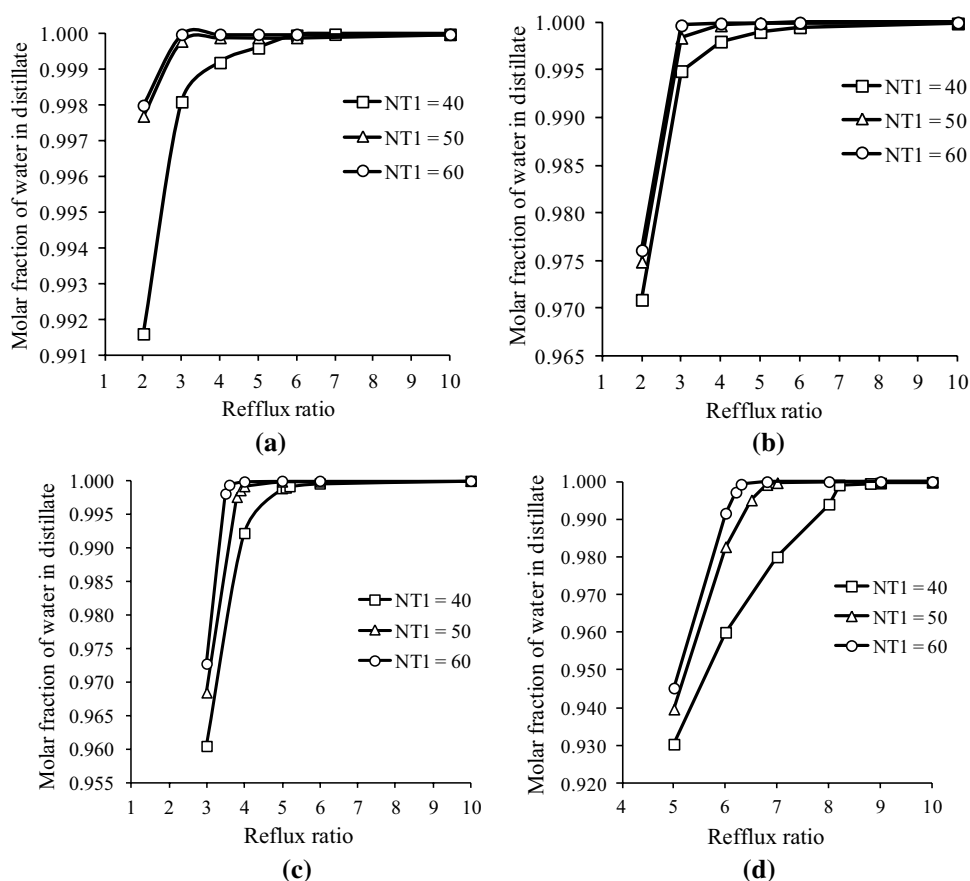
Sensitivity analysis of operating parameters of the first distillation column

The sensitivity analysis of the operating parameters of the first distillation column (HPC) operating at the pressure $P_1 = 1.961$ bar was performed to define the best operating parameters, for that the effects of the number of theoretical stages and reflux ratio were examined.

Effect of the total number of stages and reflux ratio on the water purity in the distillate

To determine the optimal values of the reflux ratio and the total number of stages of the HPC column for different compositions of feed mixture, the effects of these parameters on the water purity in the distillate was assessed to reach a high

Fig. 7 Effect of the total number of stages (N_{T1}) on the mole fraction of water in the distillate recovered in the HPC column for feed mixture formic acid–water containing: **a** 80 mol.% in water, **b** 70 mol.% in water, **c** 60 mol.% in water, **d** 50 mol.% in water



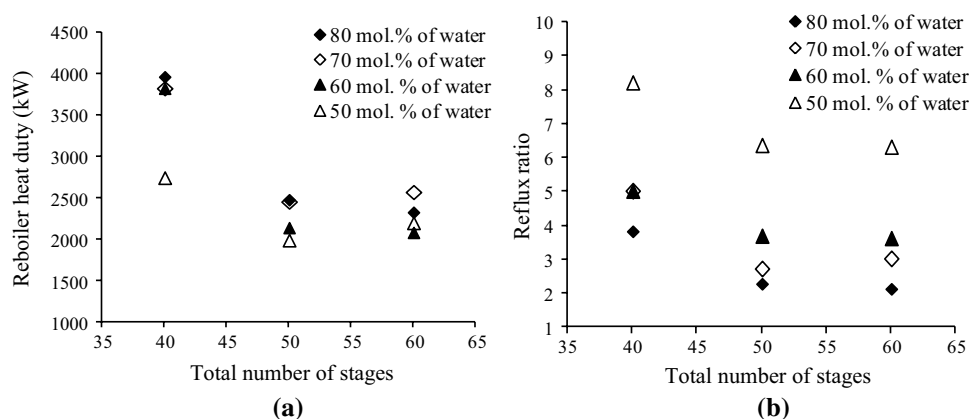
water purity of 99.9 mol.% in the distillate. The simulation results are plotted in Fig. 7.

Figure 7a–d shows that the mole fraction of water in the distillate raises with the increase of the reflux ratio at a fixed number of stages. Thus, for the high number of stages, the reflux ratio decreases significantly. In the case of feed mixture rich in water, the separation is easier and requires less reflux ratio, while it becomes more difficult when the mole fraction of water in feed mixture is reduced to 50 mol.% for the same number of stages. Such as the higher purity of 99.9 mol.% in water can be reached for feed containing

80 mol.% in water at reflux ratio about 2.5 times lower than that required for feed with 50 mol.% content in water for the column with 50 stages.

The energy supplied to the reboiler of the HPC column depends on the reflux ratio and the composition of water in the feed mixture. As can be shown in Fig. 8a, the energy consumed in the reboiler reduces with the increase of the reflux ratio, and it becomes more important for the feed mixture to be more concentrated in water. For each composition of water in feed mixture, the energy supplied became practically constant above the number of stages

Fig. 8 Effect of the total number of stages on the reflux ratio **a** and the energy supplied to the reboiler of the first distillation column for different compositions of water in feed mixture



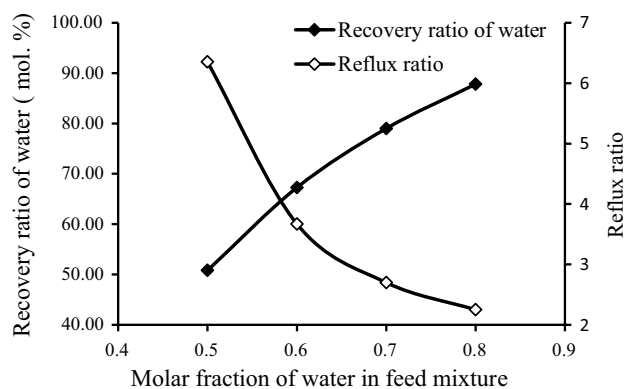


Fig. 9 Effect of the water molar fraction in the feed on the recovery ratio of water in the distillate of the HPC column with 50 stages

equal to 50, and the reflux ratio decreases when the total number of stages increases.

Effect of the feed composition on the recovery ratio of water

The effect of water concentration in the feed on the recovery ratio (Eq. (4)) of water in the distillate of the HPC column was examined.

$$\text{Recovery ratio}(\%) = \frac{\text{Water flow rate in the distillate}}{\text{Water flow rate in the feed}} \times 100. \quad (4)$$

From Fig. 9, the recovery ratio of pure water obtained by distillation is proportional to the amount of water in the feed mixture. For a distillation column operating at 1.961 bar, the high recovery ratio of water can be obtained for the feed mixture containing mainly water, so at this condition, the distillation became easier with low values of reflux ratio.

The best operating parameters obtained from the sensitivity analysis are summarized in Tables 3 and 4.

Table 3 Optimal parameters of the pressure-swing distillation for formic acid–water in HPC column operating at pressure of 1.961 bar

Parameters	Molar fraction of water in feed (%)			
	80	70	60	50
Total number of stages, N_{T1}		50		
Feed stage		25		
Reflux ratio, R_1	2.25	2.70	3.67	6.35
Distillate flow rate, D_1 (kmol/h)	70.25	55.30	40.35	25.41
Recovery ratio of water (mol.%)	87.81	79.00	57.26	50.80
Bottom product flow rate, B_1 (kmol/h)	29.75	44.70	59.65	74.59
Molar fraction of formic acid in bottom product (%)	67	67	67	67
Reboiler heat duty, Q_{B1} (kW)	3135.00	2740.28	2275.83	2252.50
Condenser heat duty, Q_{C1} (kW)	3065.28	2833.06	2368.61	2345.55

Table 4 Optimal parameters of the LPC column operating at pressure of 0.267 bar for feed mixture containing 67 mol.% in formic acid

Parameters	Feed flow rate, F (kmol/h)			
	29.75	44.70	59.65	74.59
Total number of stages, N_{T2}		50		
Feed stage		25		
Reflux ratio, R_2	4.53	4.53	4.53	4.53
Distillate flow rate, D_2 (kmol/h)	11.45	17.21	22.96	28.72
Recovery ratio of formic acid (mol.%)	57.25	57.36	57.4	57.44
Bottom product flow rate, B_2 (kmol/h)	18.30	27.49	36.69	45.87
Molar fraction of water in bottom product (%)		53.6		
Reboiler heat duty, Q_{B2} (kW)	575.83	866.11	1155.28	1439.72
Condenser heat duty, Q_{C2} (kW)	611.94	919.72	1219.17	1532.50

Sensitivity analysis of operating parameters of the second distillation column

Effect of the operating pressure on the recovery ratio of formic acid and the energy supplied to the reboiler

To define the best operating pressure of the second distillation column (LPC) which satisfied the high product purity of 99.9 mol.% in formic acid, a series of simulation experiments of this column were carried out at different pressures (P_2): 0.065 bar, 0.133 bar, 0.267 bar and 1.013 bar. The bottom product of the HPC column operating at 1.961 bar feeds the LPC column with the composition of the azeotrope at a pressure of 1.961 bar. We noted that the composition of the feed of the LPC column is constant whatever the composition of the initial feed mixture of the HPC column. Initially, the total number of stages of the column was fixed to 50 stages. The obtained simulation results are shown in Figs. 10 and 11.

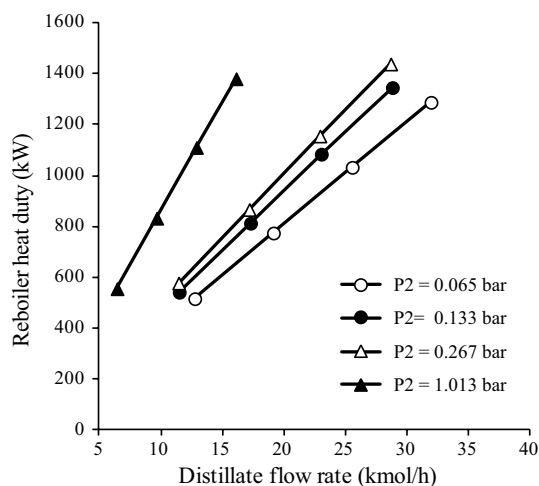
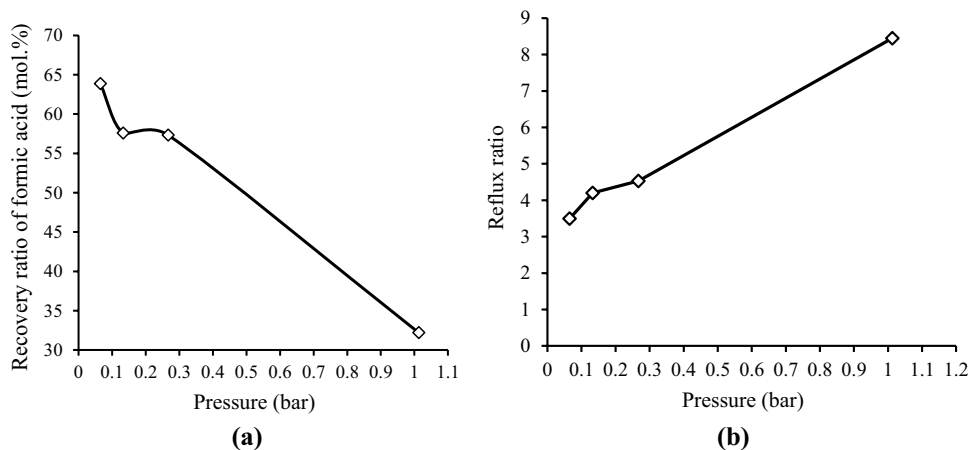


Fig. 10 Effect of operating pressure on the reboiler heat duty of the LPC column as a function of distillate flow rate

Fig. 11 Evolution of the recovery ratio of formic acid in distillate **a** and the reflux ratio **b** with the operating pressure of the LPC column



As it is mentioned before, the azeotrope formic acid–water is sensitive to pressure varying in the range between 0.065 and 1.013 bar. Since the azeotrope is separated as a bottom product of the LPC column, its composition changes with the operating pressure.

The recovery ratio in formic acid decreases slightly when the pressure raises from 0.065 to 0.133 bar, and remains almost constant between the pressures of 0.133 and 0.267 bar, then decreases beyond this pressure (Fig. 11a). When the operating pressure increases from 0.067 bar to 1.961 bar, the reflux ratio raises considerably (Fig. 11b). Such as the feed mixture of second column containing 67 mol % formic acid becomes difficult to be separated since the liquid–vapor equilibrium curve becomes more tangential when the pressure increases (Fig. 2), as a result higher values of reflux ratio are required to recover formic acid in the distillate. For pressure of 0.065 bar, the recovery ratio is higher but the condensing temperature is low (28 °C), so the cooling water cannot be used as the cooling medium at the condenser. For low cost of utility engineering, the pressure of the LPC column is selected to be 0.267 atm.

Effect of the total number of stages on the energy supplied to the reboiler of the LPC column

To define the optimal number of stages of the second column, the operating pressure was fixed to 0.267 bar and the number of stages was varied between 30 and 60 for different amounts of feed stream at the same azeotropic composition. The evolution of the energy consumed in the reboiler as a function of the molar flow rate of distillate product with a purity of 99.9 mol.% in formic acid recovered in the second column is illustrated in Fig. 12.

From Fig. 12, it can be noticed that the energy consumed in the reboiler increases with the raise of the distillate flow rate, as the amount of formic acid in the feed stream with the constant composition of the LPC column increases. The energy supplied can be reduced by 48% when the total

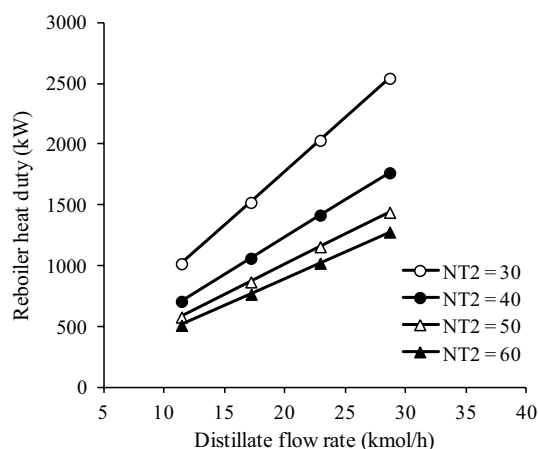


Fig. 12 Effect of the total number of stages (N_{T2}) on the reboiler heat duty of the LPC column as a function of distillate flow rate

Table 5 Simulation results of the product streams of the PSD process

Specifications		HPC column		LPC column	
		D ₁	B ₁	D ₂	B ₂
Temperature (°C)		119.6	126.3	61.02	66.98
Pressure (bar)		1.961	1.961	0.267	0.267
Composition (mol.%)	Formic acid	0.001	0.67	0.999	0.464
	Water	0.999	0.33	0.001	0.536
Flow rate (kmol/h)	Case 1	70.25	29.75	11.45	18.30
	Case 2	55.3	44.7	17.21	27.49
	Case 3	40.35	59.65	22.96	36.69
	Case 4	25.41	74.59	28.72	45.87

number of stages raises from 30 to 50, and then it decreases slightly about 11% when the number of stages increases to 60.

The formic acid can be obtained in the column operating under the low pressure of 0.267 bar to get the recovery ratio slightly above 57% in formic acid with a high purity of 99.9 mol.%. The recovery ratio in formic acid is maintained almost constant for the different amounts of formic acid in the feed stream of the second column. The operating parameters of the whole PSD process for the separation of formic acid–water mixture are summarized in Table 5.

Conclusions

A pressure-swing distillation process was designed to separate the azeotropic mixture of formic acid–water. The feasibility of the separation using PSD process was tested first by studying the evolution of the azeotropic composition of the binary system formic acid–water under different pressures varying in the range between 0.065 bar

and 1.961 bar. The vapor–liquid equilibria of formic acid–water mixture at this pressure range were calculated using UNIQUAC model with fitted binary interaction parameters. The results show that the experimental and calculated values of the azeotropic composition are very close. From the thermodynamic analysis, it has been revealed that the azeotrope is sensitive to pressure.

The best operating parameters of the separation pressure were determined by sensitivity analysis of the key parameters to get high product purities. The simulation results of the PSD process for each case of feed composition show that the HPC column operating at a pressure of 1.961 bar with 50 stages allows separating water as the first distillate with a high purity of 99.9 mol.%. The molar recovery ratio of water in the HPC column exceeded 50% in water. The reflux ratio of the HPC column increases when the molar fraction of water in the feed decreases from 80 mol.% to 50 mol.% in water such as the separation becomes difficult. The energy consumed in the reboiler reduces about 28% as the recovery ratio decreases ranging from 80 mol.% to 50 mol.% water in the feed.

For the LPC column, the sensitivity analysis of different operating parameters confirmed that the optimal operating pressure of the column is set to 0.267 bar, as the recovery ratio of formic acid with high purity of 99.9 mol.% is almost equal to that obtained in the case of the very low operating pressure of 0.133 bar. However, at the pressure of 0.065 bar, the recovery ratio is higher, but at this pressure, the temperature at the top of the LPC column is low moderately, which can represent a disadvantage for the condensation system. Such as, the choice of the pressure of 0.267 bar can be justified by these facts. Whatever the feed composition of the HPC column, the formic acid can be recovered in the LPC column with 50 stages operating at pressure of 0.267 bar and the reflux ratio of 4.53 such as the feed mixture of this column has the composition of the azeotrope. The recovery ratio of formic acid remains almost constant, close to 57%, but the energy consumed in the reboiler of the LPC column increases with the rise of the distillate flow rate.

References

- Abrams DS, Prausnitz JM (1975) Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE J* 21(1):116–128. <https://doi.org/10.1002/aic.690210115>
- Abu-Eishah SI, Luyben WL (1985) Design and control of two-column azeotropic distillation system. *Ind Eng Chem Proc Des Dev* 24:132–140. <https://doi.org/10.1021/i200028a024>
- Berg L, Yeh A (1987) Dehydration of formic acid by extractive distillation. United States Patent. Serial N°4,642,166.
- Cao Y, Hu J, Jia H, Bu G, Zhu Z, Wang Y (2017) Comparison of pressure-swing distillation and extractive distillation with

- varied-diameter column in economics and dynamic control. *J Process Contr* 49:9–25. <https://doi.org/10.1016/j.jproc.2016.11.005>
- Chalov NV, Aleksandrova OA (1957) Liquid-vapor phase equilibrium of formic acid-water at normal and low pressures. *Gidroliz Lesokhim Prom* 10:15–17
- Chang T, Shih TT (1989) Development of an azeotropic distillation scheme for purification of tetrahydrofuran. *Fluid Phase Equilib* 52:161–168. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(89\)80322-X](https://doi.org/10.1016/0378-3812(89)80322-X)
- Frank TC (1997) Break azeotropes with pressure-swing sensitive distillation. *Chem Eng Prog* 12:52–63
- Fulgueras AM, Poudel J, Kim DS, Cho J (2016) Optimization study of pressure-swing distillation for the separation process of a maximum-boiling azeotropic system of water ethylenediamine. *Korean J Chem Eng* 33:46–56. <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0100-4>
- Furter WF (1977) Extractive distillation by salt effect. *Can J Chem Eng* 55:229–239
- Gilburd MM, Moin FB, Pazdersky YuA (1984) Equilibre de phases liquide-vapeur dans le système eau-acide formique aux pressions élevées. *Zh Prikl Khim* 57:915–917
- Gmehling J, Onken U (1982) Vapor-liquid equilibrium data collection. *Dechema Chem Data Ser* 1(5):693
- Herbinet O, Battin-Leclerc F (2011) Detailed product analysis during the flow temperature oxidation of n-butane. *Phys Chem Phys* 13:296–308. <https://doi.org/10.1039/C0CP00539H>
- Ito T, Yoshida F (1963) Vapor-liquid equilibria of water-lower fatty acid systems: water-formic acid, water acetic acid and water-propionic acid. *J Chem Eng Data* 8:315
- Lewis WK (1928) Dehydrating alcohol and the like. US. Patent Office, Serial N° 1,676,700.
- Li W, Zhong L, He Y, Meng J, Yao F, Guo Y, Xu C (2015) Multiple steady-states analysis and unstable operating point stabilization in homogeneous azeotropic distillation with intermediate entrainer. *Ind Eng Chem Res* 54:7668–7686. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00572>
- Li X, Yang X, Wang S, Yang J, Wang L, Zhu Z, Cui P, Wang Y GJ (2019a) Separation of ternary mixture with double azeotropic system by a pressure-swing batch distillation integrated with quasi-continuous. *Process Saf Environ Prot* 128:85–94. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.05.040>
- Li X, Gen X, Cui P, Yang J, Zhu Z, Wang Y (2019b) Thermodynamic efficiency enhancement of pressure-swing distillation process via heat integration and heat pump technology. *Appl Therm Eng* 154:519–529. <https://doi.org/10.1016/j.appltherm.2019.03.118>
- Liadosa E, Montón JB, Burguet M (2011) Separation of di-n-propyl ether and n-propyl alcohol by extractive distillation and pressure-swing distillation: Computer simulation and economic optimization. *Chem Eng Proc* 7:1266–1274. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2011.07.010>
- Luyben WL (2008) Comparison of extractive distillation and pressure swing distillation for acetone-methanol separation. *Ind Eng Chem Res* 47:2696–2707. <https://doi.org/10.1021/ie701695u>
- Luyben WL (2013) Comparison of extractive distillation and pressure-swing distillation for acetone/chloroform separation. *Comput Chem Engin* 50:1–7. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2012.10.014>
- Luyben WL (2015) Improved design of an extractive distillation system with an intermediate-boiling solvent. *Sep Purif Technol* 156:336–347. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.10.020>
- Luyben WL (2017) Control of a triple-column pressure-swing distillation process. *Sep Purif Technol* 174:232–244. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.10.020>
- Mangili PV (2020) Thermoeconomic and environmental assessment of pressure-swing distillation schemes for the separation of di-n-propyl ether and n-propyl alcohol. *Chem Eng Process* 148:107816. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.107816>
- Phimister JR, Seider WD (2000) Semi-continuous, pressure swing distillation. *Ind Eng Chem Res* 39:122–130. <https://doi.org/10.1021/ie9904302>
- Shi P, Zhang Q, Zeng A, Ma Y, Yuan X (2020) Eco-efficient vapor recompression-assisted pressure-swing distillation process for the separation of a maximum-boiling Azeotrope. *Energy* 196:117095. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117095>
- Takagi S (1939) Boiling points of the system of formic acid and water. *Bull Chem Soc Jpn* 14:508–509. <https://doi.org/10.1246/bcsj.14.508>
- Wang SJ, Huang K (2012) Design and control of acetic acid dehydration system via heterogeneous azeotropic distillation using p-xylene as an entrainer. *Chem Eng Process* 60:65–76. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.06.041>
- Wang N, Ye Q, Ren X, Chen L, Zhang H, Fan Y, Cen H, Zhong J (2020) Performance enhancement of heat pump with preheater-assisted pressure-swing distillation process. *Ind Eng Chem Res* 59:4742–4755. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06918>
- Wei H, Wang F (2013) Design and control of dimethyl carbonate–methanol separation via pressure-swing distillation. *Ind Eng Chem Res* 33:11463–11478. <https://doi.org/10.1021/ie3034976>

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Pressure-swing distillation process for separating ternary azeotropic mixture of acidic aqueous solution

B. Mahida, H. Benyounes, S. Jin & W. Shen

To cite this article: B. Mahida, H. Benyounes, S. Jin & W. Shen (2021): Pressure-swing distillation process for separating ternary azeotropic mixture of acidic aqueous solution, Chemical Engineering Communications, DOI: [10.1080/00986445.2021.1925653](https://doi.org/10.1080/00986445.2021.1925653)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/00986445.2021.1925653>



Published online: 10 May 2021.



Submit your article to this journal [↗](#)



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



Pressure-swing distillation process for separating ternary azeotropic mixture of acidic aqueous solution

B. Mahida^a, H. Benyounes^a, S. Jin^b, and W. Shen^b

^aLaboratoire de Chimie Physique de Matériaux, Catalyse et Environnement, UST. Oran, Oran, Algérie; ^bSchool of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing, P. R. China

ABSTRACT

The separation of ternary mixture of acidic aqueous solution is difficult due to presence of both binary and ternary azeotropes that generate distillation boundaries. In this work, a pressure-swing distillation process for separating the mixture was investigated. Three variants of pressure swing distillation process were therefore proposed. The operating pressure of each distillation column was chosen on the basis of the location of the feed composition in the distillation regions. The sensitivity analysis of the operating parameters of each separation process was carried out to determine the best operating conditions to reach higher purity for the three products (i.e., 99.9 mol.%). It has been found that formic acid and water present in the ternary mixture with high content can be separated twice as a distillate product with total molar recovery ratio of about 90%. In addition, the energy consumed to separate water was higher than that required to recover formic acid.

KEYWORDS

Carboxylic acids; vapor-liquid equilibrium; binary azeotrope; ternary azeotrope; pressure swing distillation; UNIQUAC model

Introduction

Nowadays, the biological production of different carboxylic acids by fermentation technology has been investigated as an alternative to the petrochemical process, for the production of some carboxylic acids (propionic acid, lactic acid, etc.) and in consequence to avoid the higher cost petrochemical treatment (López-Garzón and Straathof 2014; Straathof 2014). Carboxylic acids constitute high percentages of the organic load contained in the aqueous waste effluents of many food and paper industries (Kentish and Stevens 2001). Their presence in aqueous discharges causes significant pollution, affecting the functioning of the biological treatment of discharges often used in such industries. Thus, the recovery of the carboxylic acids from the effluents makes it possible to reduce the pollutant load while promoting methanisation and as a result a significant economic gain.

As a matter of fact, it is worthwhile to develop a new method to separate carboxylic acid from fermentation broth and acid effluents or to

substantially improvise existing recovery technology. In the existing processes, the precipitation seems the most conventional industrial method for carboxylic acid separation (Kertes and King 1986). While achieving the precipitation, one uses the calcium hydroxide which is unfortunately less ecological and expensive as it requires large amounts of sulfuric acid and at the same time generates solid waste in the form of calcium sulfate. Amongst the separation methods that have been studied so far for the purification of carboxylic acids, one can find the extraction with solvent Tributylphosphate or Dodecane (Von Freiling and Schugerl 1999; Yankov et al. 2004), adsorption, electrodialysis, membrane separation, etc. (Wisniewski and Pierzchalska 2005; Kurzrock and Weuster-Botz 2011; López-Garzón 2014). However, the application of organic solvents is associated with many inconveniences, such as toxicity, pollution of environment, high cost and difficult regeneration of the solvent. All these methods have individually their own drawbacks.

The purpose of this work is to recover acetic acid and formic acid from fermentation water or aqueous effluents, due to their importance in the chemical industry. The acetic acid is the most commonly used as reagent; it is useful for the production of many chemicals. Besides, it is widely utilized in the manufacture of vinyl acetate monomer (Yoneda et al. 2001; Ince 2005), acetic anhydride and ester production (Yoneda et al. 2001). Whilst, the formic acid is mainly used as a preservative and antibacterial in human/animal food and also as a disinfectant. On other hand, formic acid salts, formates are useful as upgrade quality deicing agents and valuable auxiliaries in oil production. It is also employed to produce the coagulated natural rubber used (Cai et al. 2001; Wisniewski and Pierzchalska 2005).

The separation of acetic acid (AA) and formic acid (FA) from water (W) with high product purities by conventional distillation at atmospheric pressure, is difficult owing to the presence of binary and ternary azeotropes that divide the ternary diagram into four distinct distillation regions. Thence, for the separation of the three components forming the binary and ternary azeotropes, we applied the pressure swing distillation (PSD) being extractive or heteroazeotropic distillation.

However, the experimental studies of vapor-liquid equilibrium for the ternary system AA/FA/W (Conti et al. 1960; Kushner et al. 1966; Wisniak and Tamir 1977) show that the region of the ternary azeotrope shifts inside the ternary diagram, confirming the pressure sensitive ternary azeotrope. Furthermore, since the binary and ternary azeotropes in AA/FA/W mixture are pressure sensitive, the PSD seems to be possible. Many mixtures form an azeotrope whose position can be shifted substantially by changing the system pressure; thus a pressure sensitive azeotrope. Indeed, at some pressure, the azeotrope may even disappear allowing separation azeotropic mixtures by PSD, as already used to separate azeotropic mixtures (Abu-Eishah and Luyben 1985; Chang and Shih 1989; Phimister and Seider 2000).

Yang et al. (2019) proposed a systematic procedure for optimal design and effective control strategy of a triple-column pressure-swing

distillation for separating ternary systems with three binary minimum azeotropes. It has been found that this procedure involving process design, optimization, and control is well applicable to other multi-azeotrope systems where azeotropes are pressure sensitive. Battisti et al. (2020) studied the feasibility of the optimization methodology for the PSD process.

Kaymak (2021) proposed an intensified process configuration including three distillation columns without adding any azeotropic agent to separate a ternary mixture with two binary azeotropes. It has been shown that this modified configuration of triple columns PSD process reduces both the capital and energy costs.

Mangili (2020) compared the heat-integrated pressure-swing distillation and vapor-recompressed pressure-swing distillation to the conventional pressure-swing distillation for thermodynamic evaluation. The comparison showed that the new configurations are more thermodynamically efficient than conventional process, with regard to thermodynamic, economic and environmental aspects, which were subsequently used to assess their overall sustainable performances.

Guang et al. (2019) studied the separation of the ternary azeotropic system using heterogenous azeotropic distillation and pressure-swing distillation processes. The result showed that the heat-integrated PSD process is more competitive as it allows to reduce the energy consumption and the total annual cost.

Herein, the novel PSD was proposed for the separation of AA/FA/W from the feed mixture. The simulation of this process was carried out for different sets of operating pressure based on the compositions of the feed mixture. The performance of the separation process was thus explored to determine the effect of the composition of the feed mixture on the operating and structural parameters of the process.

Methodology

The system composed of FA, AA and W is highly non-ideal since it can form both binary and ternary azeotropes at atmospheric pressure. The

physico-chemical properties of the pure components of this mixture are listed in Table 1.

The experimental data of the vapor-liquid equilibria (VLE) of the ternary system FA/AA/W

Table 1. Physico-chemical properties of components at atmospheric pressure.

Components	Water	Formic acid	Acetic acid
Formula	H ₂ O	HCOOH	CH ₃ COOH
Bubble point (K)	373.15	373.80	391.10
Density at 293 K	1.000	1.201	1.049
Dynamic viscosity (10 ⁻³ Pa.s) at 293 K	1.000	1.785	1.181
C _p (kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹) at 293 K	4.178	2.174	1.956

show that this azeotrope is sensitive to the pressure (Conti et al. 1960; Kushner et al. 1966). As shown in Figure 1, the displacements of the ternary azeotrope region at pressures 1.013 bar, 0.267 bar and 0.067 bar are displayed. Hence, the separation of the azeotropic system by the PSD is feasible. The binary interaction parameters of the UNIQUAC model for the ternary mixture are obtained from the regression of the experimental VLE data for the binary system AA/W at 1.013 bar (Ito and Yoshida 1963), 2.73 bar

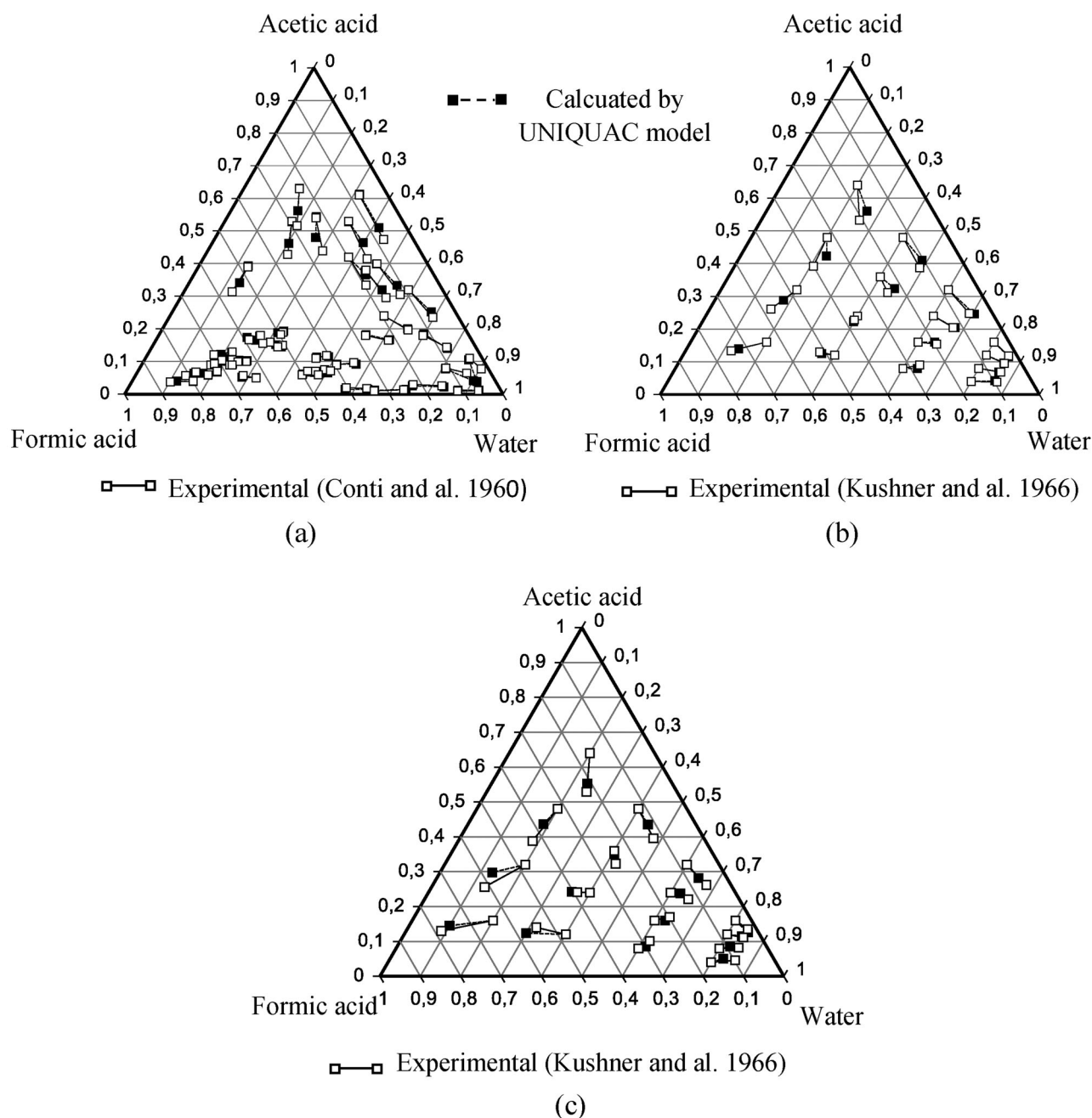


Figure 1. Experimental and calculated data of VLE of the ternary system FA-AA-W at pressures: (a) 1.013 bar, (b) 0.267 bar, (c) 0.067 bar.

Table 2. Compositions of feed mixture for simulation of PSD process.

Feed composition (mol.%)	Case 1	Case 2	Case 3
Fomic acid (FA)	70	30	30
Acetic acid (AA)	10	10	60
Water (W)	20	60	10

(Othmer et al. 1952) and 7.908 bar (Othmer et al. 1952). Whilst, for the second binary system FA/AA at 0.266 bar and 1.013 bar, and FA/W at 1.961 bar, the VLE of the ternary system at 1.961 bar was calculated for AA/W, FA/W and FA/AA using the fitted binary parameters of UNQUAC model (Kushner et al. 1966)-(Aristovich et al. 1960)-(Gilburd et al. 1984). The binary interaction parameters were regressed from experimental VLE using Simulis Thermodynamics tool by minimizing the objective function of root mean square deviation (Equation (1)).

$$RMS = \frac{1}{n} \left(\sum \left(\frac{T_{\text{exp}} - T_{\text{cal}}}{T_{\text{exp}}} \right)^2 + \sum (y_{\text{exp}} - y_{\text{cal}})^2 \right) \quad (1)$$

The relative volatility (Equation (2)) is an important factor to determine the ease of the separation by distillation. If the relative volatility of two species is lower than 1.1, the distillation is not optional (Mariano 2016).

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{x_j}{y_j} \frac{y_i}{x_i} \quad (2)$$

The VLE was studied at different pressures to determine the best operating pressures for the PSD. The separation of the ternary mixture was therefore performed using the PSD for three cases of feed composition (Table 2) to see the effect of the concentration of each component in the feed mixture on the purity and the recovery ratio of the three products and as a result the energy saving of the process. The feed compositions given in Table 2 have been chosen such as the feed point mixture are located in different distillation region in the ternary diagram and as closer as to the distillation boundary where the separation is difficult.

The pure components can be recovered from the ternary mixture by distillation using a sequence of distillation columns operating at

different pressures. The pressure of each column depends on the feed composition. Whereas, for each column operating at a given pressure the feed, the distillate and the bottom products belong all together to the same distillation region in the ternary distillation diagram of FA/AA/W. Therefore, one of the two obtained products is a pure component and the other one is a ternary mixture which feeds a next column. In order to proceed with the distillation of the obtained mixture product, it is necessary to change the region in the ternary distillation diagram and thus to change the operating pressure.

Results and discussion

Thermodynamic modeling of VLE

The VLE of the ternary azeotropic mixture of FA/AA/W was calculated using the fitted binary interaction parameters of UNIQUAC model summarized in Table 3.

The VLE data calculated using the above-mentioned model are well correlated with experimental results (Conti et al. 1960; Kushner et al. 1966) for the ternary system at pressures 1.013 bar, 0.067 bar and 0.267 bar. The results are illustrated in Figure 1.

The VLE diagrams of the binary systems AA/W, FA/AA and F/W are displayed in Figures 2–4. The experimental data AA/W at pressures 1.013 bar, 2.73 bar and 7.908 bar show that the system is not sensitive to pressure, since curves remain unchanged while varying the pressure. The computed equilibrium values ranging between 1.013 bar and 7.908 bar are in agreement with those found experimentally.

Whilst the data of the binary system FA/AA at pressures 0.266 bar, 1.01 bar and 1.013 bar show also that the curves remain unchanged at these pressures. The calculated values in the pressure range 0.266 – 1.013 bar, is well-correlated with the experiment.

Figure 4 shows that the calculated data at pressure of 1.961 bar is in accordance with experiment (Gilburd et al. 1984). The computed diagrams of the ternary mixture FA/AA/W at different pressures are shown in Figure 5.

Table 3. Binary interaction parameters of UNIQUAC model for system formic acid (FA) – water (W) – acetic acid (AA).

Component 1	Component 2	P (bar)	A_{ij} (cal/mol)	A_{ji} (cal/mol)	RMS ₁	RMS ₂	RMS ₃
Formic acid	Water	1.961	-11.737	-528.292	–	–	–
Formic acid	Acetic acid		271.288	-146.404			
Water	Acetic acid		51.320	-293.910			
Formic acid	Water	1.013	-256.428	-368.524	0.084	0.066	0.056
Formic acid	Acetic acid		271.288	-146.404			
Water	Acetic acid		176.986	-293.910			
Formic acid	Water	0.067	-170.320	-579.650	0.00009	0.00018	0.00055
Formic acid	Acetic acid		222.199	-202.918			
Water	Acetic acid		498.443	-434.729			

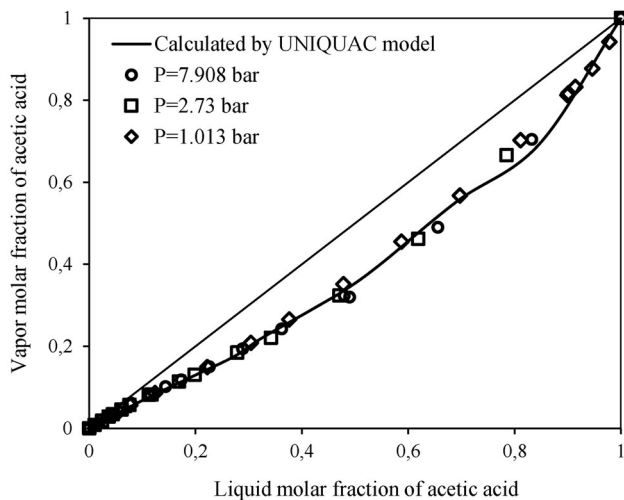
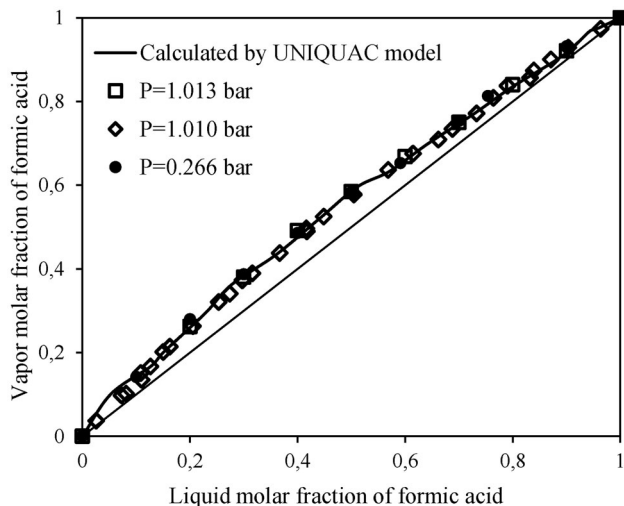
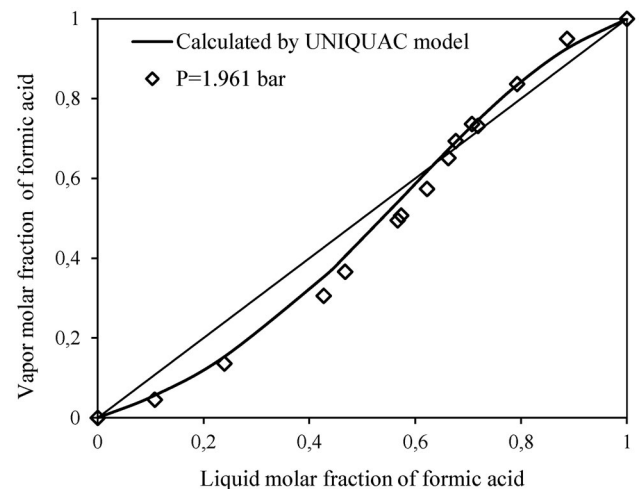
**Figure 2.** Computed and experimental VLE for the binary system acetic acid-water system at pressures 1.013 bar (Ito and Yoshida 1963), 2.73 bar (Othmer et al. 1952), 7.908 bar (Othmer et al. 1952).**Figure 3.** Computed and experimental VLE for the binary system formic acid-water system at pressures 0.266 bar (Kushner et al. 1966), 1.010 bar (Fu et al. 1987) and 1.013 bar (Aristovich et al. 1960).

Table 4 depicts the calculated composition of the ternary azeotrope with variable pressure, which confirms that the ternary azeotrope is

**Figure 4.** Profiles of calculated and experimental VLE curves for the binary system (FA-W) at pressure 1.961 bar (Gilburd et al. 1984).

quite sensitive to pressure. In effect, when the pressure rises from 1.013 bar to 1.961 bar, the mole fraction of AA falls considerably and the ternary azeotropic point moves toward the binary azeotropic point. As a result, the two distillation regions above the ternary azeotrope become wider (Figure 5(c)). Below the atmospheric pressure, the ternary azeotropic point shifts away from the binary azeotrope in the ternary diagram and consequently the two distillation regions below the ternary azeotropic point become larger (Figure 5(b)). Therefore, the separation of FA/AA/W by the PSD is feasible as well.

Evolution of the relative volatility of FA with pressure

The investigation of the relative volatility of FA to W (α_{12}) was performed for different molar ratios. In each case, the molar ratio of FA/W was fixed and the mole fraction of AA and pressure were varied to determine their effects on the

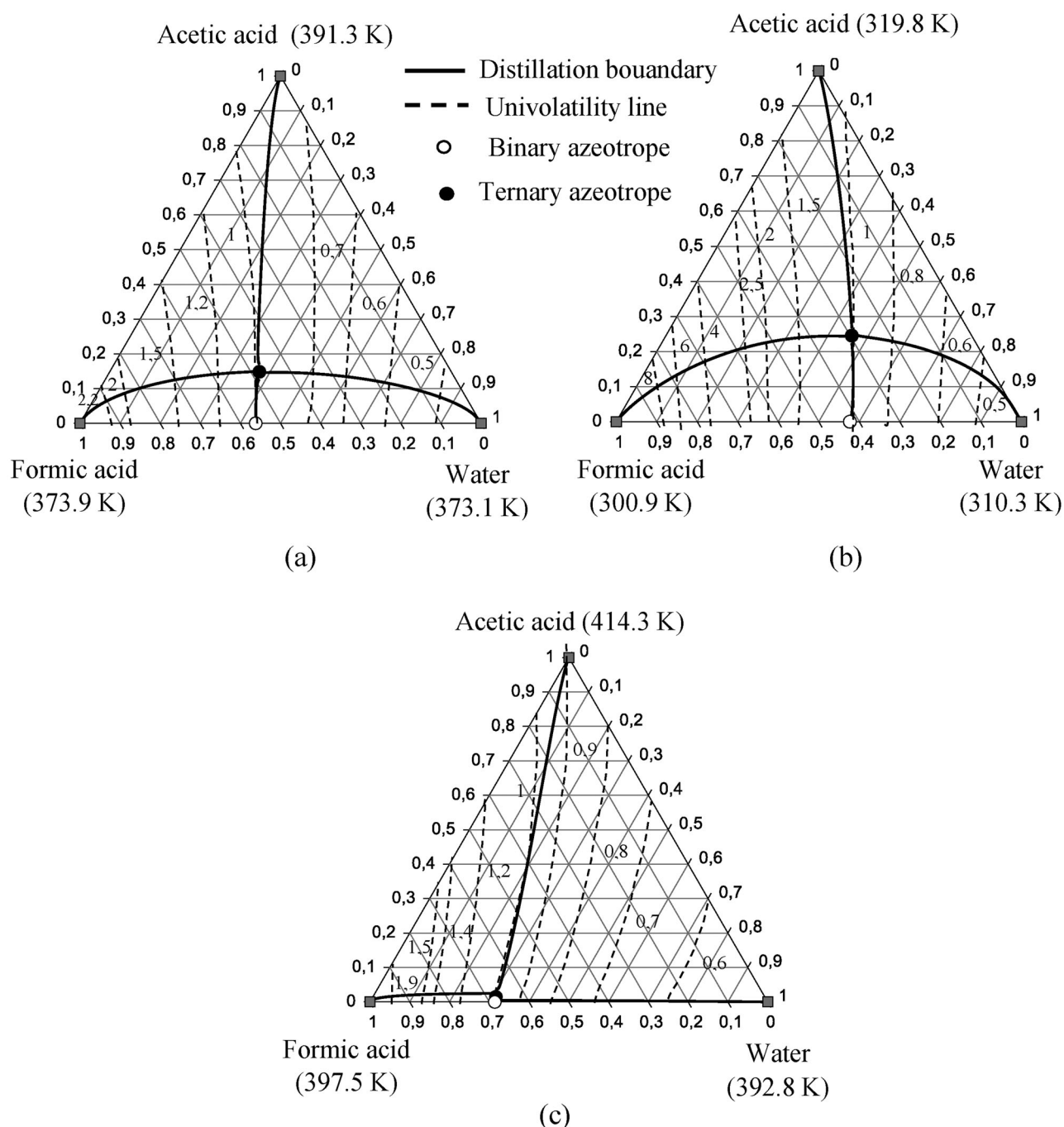


Figure 5. Distillation boundary and relative volatility curves of FA-AA-W at $P = 1.013$ bar (a), $P = 0.065$ bar (b), $P = 1.961$ bar (c).

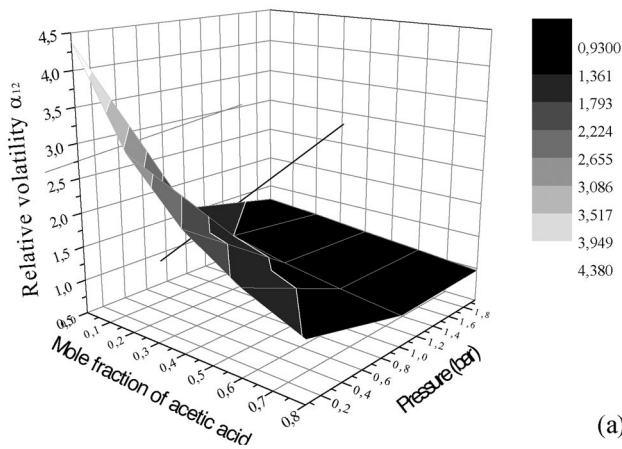
relative volatility. The results are displayed in Figure 6 where the molar ratio of FA/W is fixed to 4 (Figure 6(a)), 1 (Figure 6(b)) and 0.25 (Figure 6(c)).

In addition, based on the calculated data, it can be seen that the relative volatility α_{12} increases with increasing the mole fraction ratio FA to W. Really, the lower AA content in the mixture, the easier is the separation by the distillation to recover FA in the distillate. The pressure

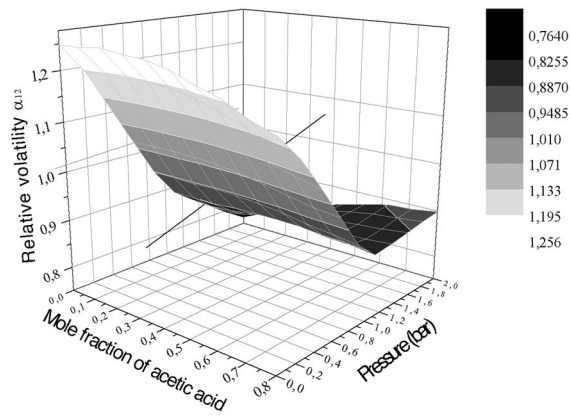
Table 4. Variation of the composition of the ternary azeotrope with pressure.

Pressure (bar)	Ternary azeotrope composition (mol.%)		
	Formic acid	Water	Acetic acid
1.013	49.3	36.4	14.3
0.065	29.6	45.9	24.5
1.961	67.0	31.0	2.0

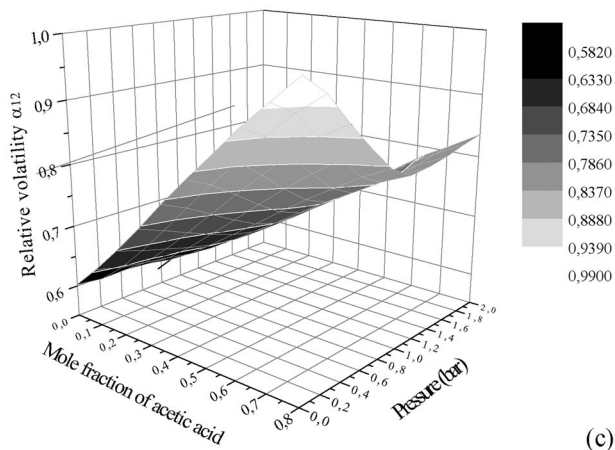
has a significant effect on the relative volatility FA to W, especially in the case where the feed is rich in FA compared to water; the relative



(a)



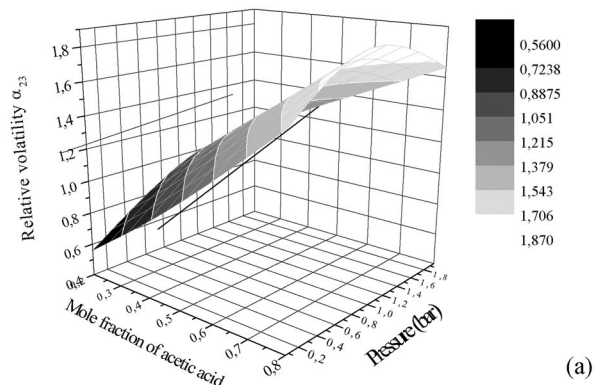
(b)



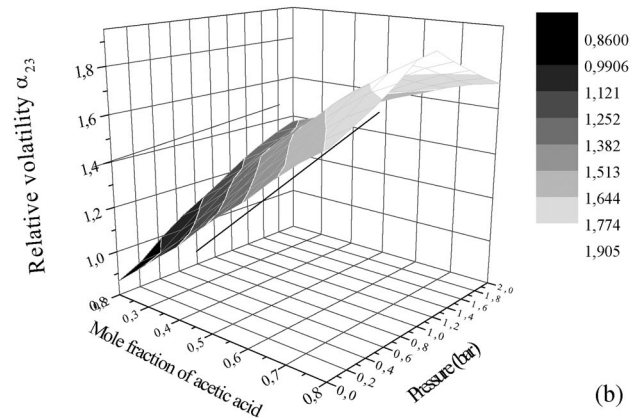
(c)

Figure 6. Evolution of relative volatility of FA to W (α_{12}) with pressure and mole fraction of acetic acid in the ternary mixture for different ratios of FA/W: (a) = 4, (b) = 1 and (c) = 0.25.

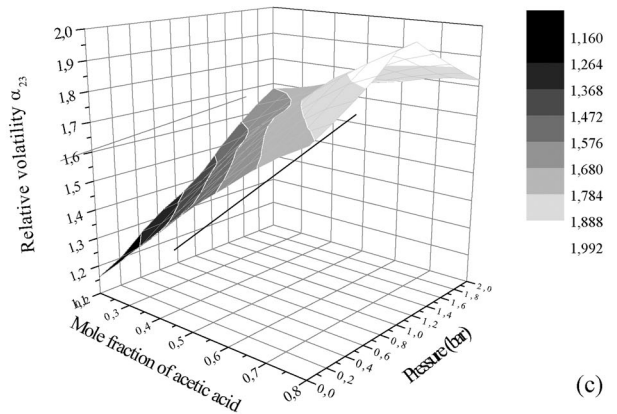
volatility is higher at a lower pressure. If the mixture contains the equal mole fractions of FA and W, the separation of FA by the distillation is quite difficult and becomes impossible when the pressure increases. As the mole fraction of AA rises, the pressure has therefore lower effect on



(a)



(b)



(c)

Figure 7. Evolution of the relative volatility of water to acetic acid α_{23} with pressure and the mole fraction of acetic acid in the ternary mixture for different ratios of FA/W: (a) = 4, (b) = 1 and (c) = 0.25.

the relative volatility α_{12} and consequently the separation of FA is difficult. However, when the molar ratio of FA to W is equal to 1/4, α_{12} is less than 1, whatever the pressure and the mole fraction of AA. In this case, water can be recovered in the distillate at the pressure above the atmospheric one (Figure 6(c)).

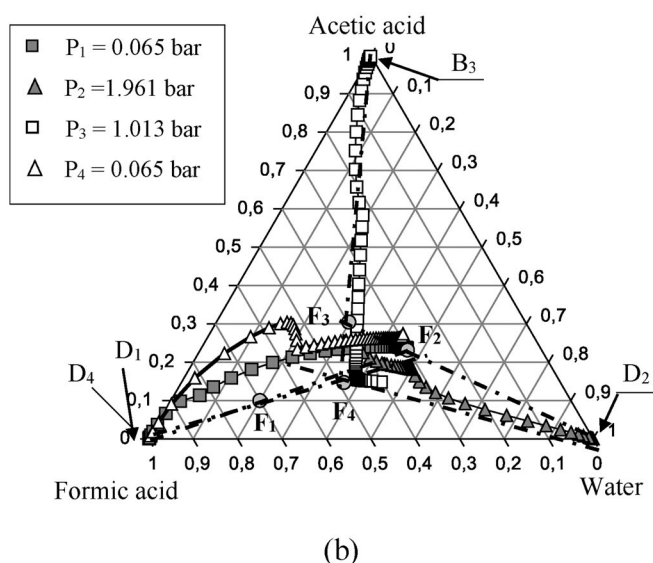
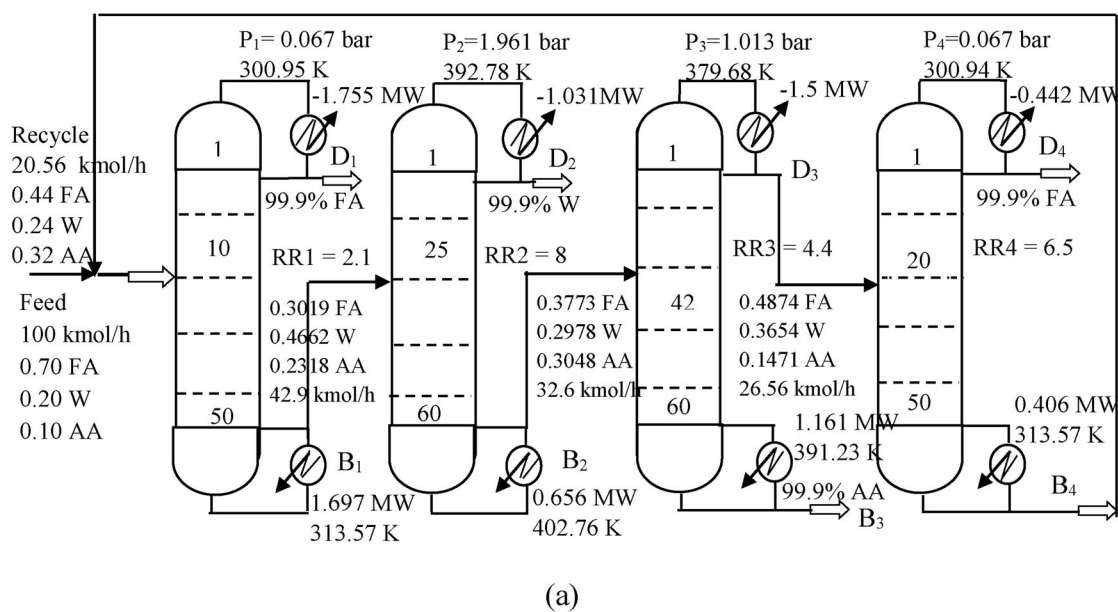


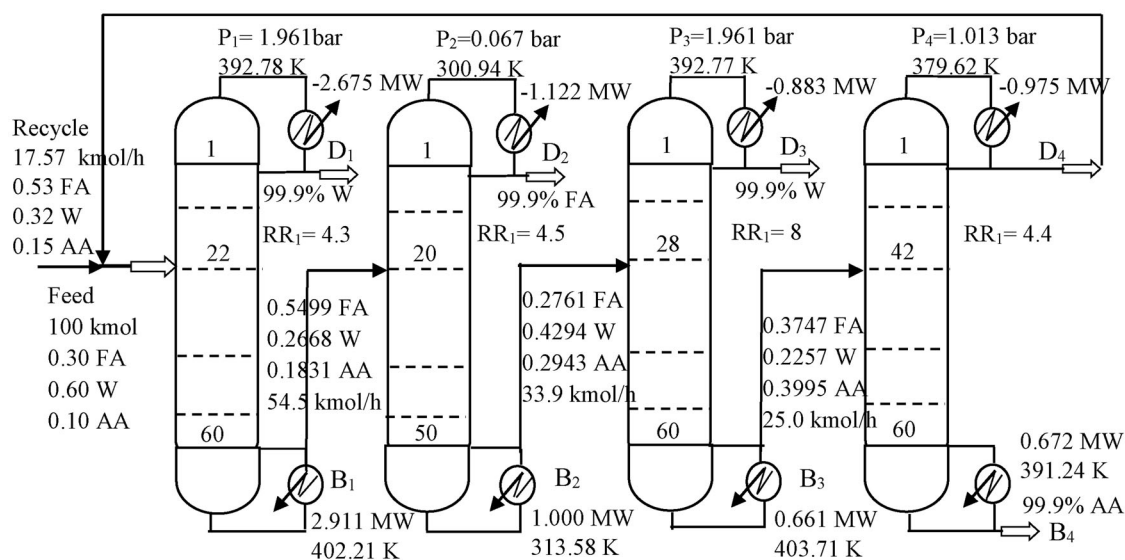
Figure 8. Optimal parameters of the process for feed mixture containing 70 mol.% in FA, 20 mol.% in W and 10 mol.% in AA (a) and the composition profiles along the columns (b).

When the mixture is rich in AA, this latter can be recovered by distillation such as the relative volatility of W to AA α_{23} is higher than 1.1. So this latter is slightly sensitive to the distillation pressure and reaches higher values at atmospheric pressure (Figure 7).

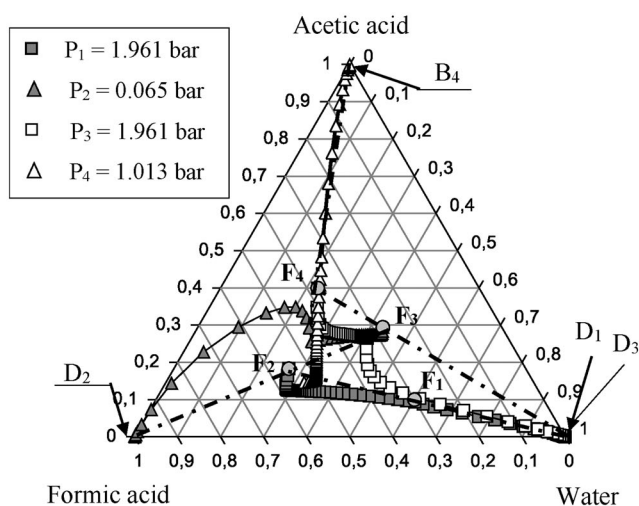
Sensitivity analysis of operating parameters of process

The simulation of the PSD was carried out. The sensitivity analysis of the operating parameters

was performed to evaluate the performance of the process and to determine the optimal parameters. The operating pressure of each column of the process was determined based on the calculated VLE at different pressures. Three configurations were therefore proposed (Figures 8(a)–10(a)). Hence, depending on the composition of the ternary mixture, the operating pressure of the distillation column can be defined. FA can be recovered in the distillate at a pressure of 0.067 bar in the mixture. However, AA can be separated in the bottom product at atmospheric



(a)



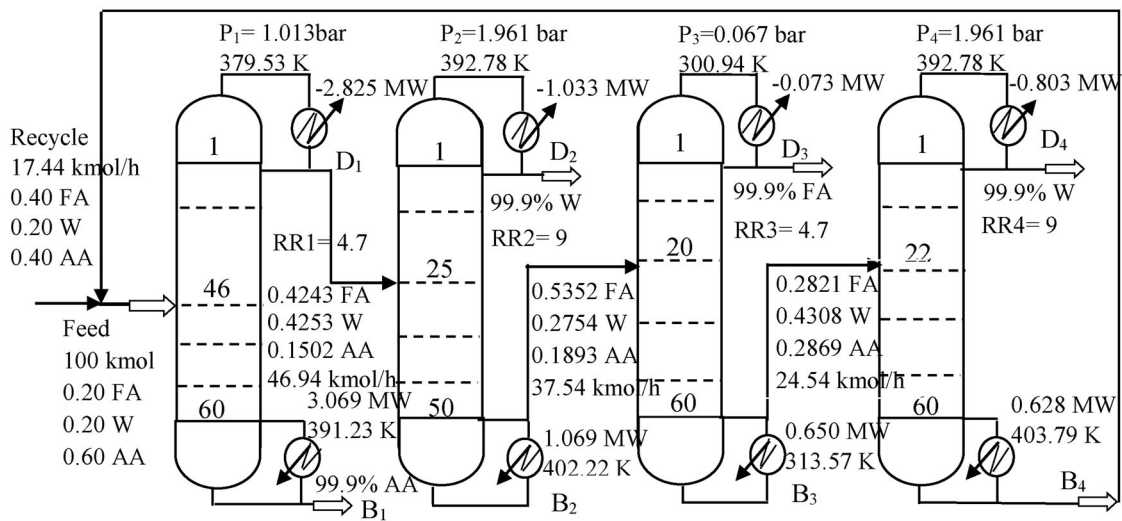
(b)

Figure 9. Optimal parameters of the process for feed mixture containing 30 mol.% in FA, 60 mol.% in W and 10 mol.% in AA (a) and the 3 composition profiles along the columns (b).

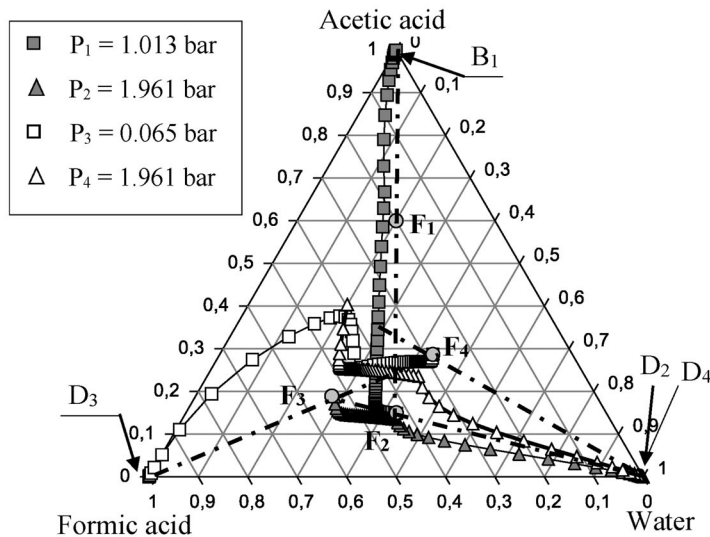
pressure when the content of AA in the ternary feed mixture is higher. Water can be recovered at atmospheric pressure or at pressure of 1.961 bar when the ternary mixture is rich in water. The best design parameters obtained from sensitivity analysis of the process are displayed on the flow-sheets presented in Figures 8(a)–10(a). The composition profiles along each column of the separation schemes are depicted on Figures 8(b)–10(b).

The composition of the feed mixture and the operating pressure of the columns have an

impact on the reflux ratio. When the feed composition approaches the azeotrope at a given pressure, the reflux ratio increases. In the case 1, the separation of FA with a high purity of 99.9 mol.% required a higher reflux ratio in the first column than that used in the last column operating at the same pressure 0.065 bar (Figure 8). However, the energy consumed in the reboiler reduces as the flow rate of the distillate recovered from each column decreases. Hence, the FA is separated twice in the distillate of the first and last columns with the recovery ratios



(a)



(b)

Figure 10. Optimal parameters of the process for feed mixture containing 20 mol.% in FA, 20 mol.% in W and 60 mol.% in AA (a) and the composition profiles along the columns (b).

81.57% and 46.37% respectively (Figure 11). The separation of FA requires about 54% of the total energy consumed in the whole process since it is present in a higher concentration ratio in the ternary feed mixture. Whilst in the case 2, W is separated twice in the distillate of the first and third columns operating at pressure 1.961 bar with the recovery ratios of 75.83% and 61.2% respectively. The energy consumed to recover water is about 68% of the total energy supplied to the whole process (Figure 11).

And finally, in the case 3, AA is recovered in the bottom product of the first column operating at pressure 1.013 bar with a recovery ratio 88.46%, the energy consumed to separate AA with a high purity of 99.9 mol.% is about 56% of the total energy provided in the entire PSD process (Figure 11).

In all cases, the reflux ratio is almost independent of the composition of the feed to separate AA with purity of 99.9 mol.% in the bottom product of the columns operating at a pressure of

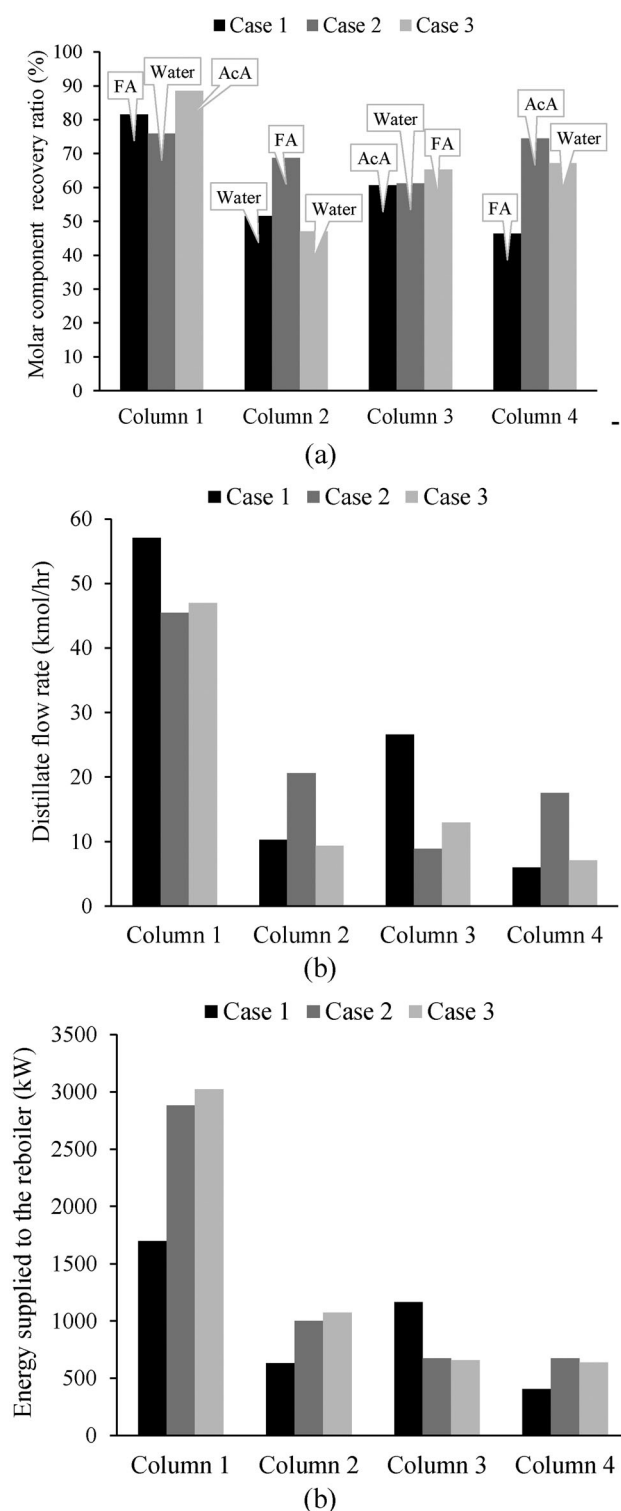


Figure 11. Recovery ratio of each component in feed mixture (a), distillate flow rate (b) and the energy consumed at reboiler of each column (c) of the PSD process for the three cases study.

1.013 bar. The total recovery ratio of each component of the ternary mixture and the total energy consumed in each case study are summarize in Table 5. As is shown in Table 5, high purity FA

Table 5. Total recovery ratio of each component of the ternary mixture and total energy consumed in the PSD process.

Specifications	Case 1	Case 2	Case 3
Component molar recovery ratio (%)			
Formic acid	90.14	68.67	65.00
Water	51.50	90.67	82.50
Acetic acid	60.30	74.27	88.46
Total condenser Heat duty, Q_C (kW)	-4727.8	-5655.6	-5391.7
Total reboiler Heat duty, Q_B (kW)	3908.3	5244.4	5416.7

can be recovered at more than 90% when it is present at 70 mol.% in the ternary mixture using less energy compared to cases 2 and 3, where W and AA are present at 60 mol.%. In these cases, the recovery ratios up to 90% of W and AA can be obtained with higher purities of 99.9 mol.%. The total energy consumed in case 2 to separate AA is slightly lower than that used in case 3 to recover W.

Conclusion

The PSD is widely used as an efficient method for separating pressure-sensitive azeotropic mixtures in industrial processes. It is based on pressure variation to move distillation boundaries lying between the desired products. The presence of a boundary in the ternary mixture prevent the separation of the three pure components. The thermodynamic study shows that the ternary and the binary azeotropes are pressure-sensitive. Since the boundaries can be shifted by changing the pressure, the pressure-swing sequence can be used.

This investigation addresses to designing a PSD process to separate the azeotropic mixture FA/W/AA for three cases of feed mixture composition. The evolution of the azeotropic composition under different pressures allowed determining the columns operating pressure of the PSD. Steady state simulation and sensitivity analysis of the key parameters of the PSD were carried out to determine the best operating parameters permitting to obtain higher product purities with higher recovery ratios and less energy consumption. The separation of the ternary azeotropic mixture was realized in four distillation columns for each case study to obtain the pure components FA, W and AA. The energy used in the process for feed mixture with a high content of FA is about 25.5% and 38.6% lower

than that used for the separation of mixtures containing high concentration in W and AA respectively. The FA and W are separated twice as a distillate product for a mixture rich in FA and W with more than 90% recovery ratio, but the energy consumed to recover water is about 20.6% higher compared to that used to separate FA.

References

- Abu-Eishah SI, Luyben WL. 1985. Design and control of two-column azeotropic column azeotropic distillation system. *Ind Eng Chem Proc Des Dev.* 24(1):132–140. doi:[10.1021/i200028a024](https://doi.org/10.1021/i200028a024)
- Aristovich VY, Lutugina NV, Malenko YI, Morachevskii AG. 1960. Liquid-vapor equilibrium in the process of rectification of the ternary system water + formic acid + acetic acid. *Zhurnal Prikladnoi Khimii (Leningrad).* 332–693.
- Battisti R, Urruth NS, Machado RAF, Marangoni C. 2020. Optimization of pressure-swing distillation for iC5-methanol azeotropic mixture purification. *Process Integr Optim Sustain.* 4(3):255–263. doi:[10.1007/s41660-020-00115-w](https://doi.org/10.1007/s41660-020-00115-w)
- Cai W, Zhu S, Piao X. 2001. Extraction equilibria of formic and acetic acids from aqueous solution by phosphate-containing extractants. *J Chem Eng Data.* 46(6):1472–1475. doi:[10.1021/je010117i](https://doi.org/10.1021/je010117i)
- Chang T, Shih TT. 1989. Development of an azeotropic distillation scheme for purification of tetrahydrofuran. *Fluid Phase Equilibria.* 52:161–168. doi:[10.1016/0378-3812\(89\)80322-X](https://doi.org/10.1016/0378-3812(89)80322-X)
- Conti JJ, Othmer DF, Gilmont H. 1960. Composition of vapors from boiling binary solutions. Systems containing formic acid, acetic acid, and chloroform. *J Chem Eng Data.* 5(3):301–307. doi:[10.1021/je60007a019](https://doi.org/10.1021/je60007a019)
- Gilburd MM, Moin FB, Pazdersky YA. 1984. *Zhurnal Prikladnoi Khimii (Leningrad).* 57:915.
- Guang C, Shi X, Zhang Z, Wang C, Wang C, Gao J. 2019. Comparison of heterogeneous azeotropic and pressure-swing distillations for separating the diisopropylether/isopropanol/water mixtures. *Chem Eng Res Des.* 143:249–260. doi:[10.1016/j.cherd.2019.01.021](https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.01.021)
- Ince E. 2005. Liquid-liquid equilibria of water + acetic acid + dimethyl glutarate ternary system. *J Chem Eng Data.* 50(5):1539–1542.
- Ito T, Yoshida F. 1963. Vapor-liquid equilibria of water-lower fatty acid systems, water-formic acid, water-acetic acid and water-propionic acid. *J Chem Eng Data.* 8(3):315–320. doi:[10.1021/je60018a012](https://doi.org/10.1021/je60018a012)
- Kaymak D. 2021. Design and control of an alternative intensified process configuration for separation of butanol-butyl acetate-methyl isobutyl ketone system. *Chem Eng Process.* 159:108233. doi:[10.1016/j.cep.2020.108233](https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108233)
- Kentish SE, Stevens GW. 2001. Innovation in separation technology for the recycling and re-use of liquid waste streams. *Chem Eng J.* 84(2):149–159. doi:[10.1016/S1385-8947\(01\)00199-1](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(01)00199-1)
- Kertes AS, King CJ. 1986. Extraction chemistry of fermentation product carboxylic acids. *Biotechnol Bioeng.* 28(2):269–282. doi:[10.1002/bit.260280217](https://doi.org/10.1002/bit.260280217)
- Kirk-Othmer. 1983. Acetic acid and derivatives. *Encyclopedia of chemical technology.* Vol. 1b. New York: John Wiley & Sons.
- Kurzrock T, Weuster-Botz D. 2011. New reactive extraction systems for separation of bio succinic acid. *Bioprocess Biosyst Eng.* 34(7):779–787. doi:[10.1007/s00449-011-0526-y](https://doi.org/10.1007/s00449-011-0526-y)
- Kushner TM, Tatsievskaya GI, Irzun VA, Volkova LV, Serafimov LA. 1966. Liquid-vapor phase equilibrium of the water-formic acid-acetic acid. *Russ J Phys Chem A.* 40:3010.
- López-Garzón CS, Straathof AJJ. 2014. Recovery of carboxylic acids produced by fermentation. *Biotechnol Adv.* 32(5):873–904. doi:[10.1016/j.biotechadv.2014.04.002](https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2014.04.002)
- Mangili PV. 2020. Thermoeconomic and environmental assessment of pressure-swing distillation schemes for the separation of di-n-propyl ether and n-propyl alcohol. *Chem Eng Process.* 148:107816. doi:[10.1016/j.cep.2020.107816](https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.107816)
- Mariano MM. 2016. *Industrial chemical analysis and design.* Amsterdam, Netherlands: Elsevier.
- Myrtil Celestine D, Parfait A. 1988. HPLC determination of organic acids in sugar-cane and its industrial by products. *Int Sugar J.* 90:28–32.
- Othmer DF, Silvis SJ, Spiel A. 1952. Composition of vapors from boiling binary solutions pressure equilibrium still for studying water-acetic acid system. *Ind Eng Chem.* 44(8):1864–1872. doi:[10.1021/ie50512a041](https://doi.org/10.1021/ie50512a041)
- Phimister JR, Seider WD. 2000. Semi-continuous, pressure swing distillation. *Ind Eng Chem Res.* 39(1):122–130. doi:[10.1021/ie9904302](https://doi.org/10.1021/ie9904302)
- Rose A. 1978. *Economic microbiology: Primary products of metabolism.* Vol. 2. London: Academic Press.
- Straathof AJJ. 2014. Transformation of biomass into commodity chemicals using enzymes or cells. *Chem Rev.* 114(3):1871–1908. doi:[10.1021/cr400309c](https://doi.org/10.1021/cr400309c)
- Von Freiling P, Schugerl K. 1999. Recovery of lactic acid from aqueous model solution and fermentation broths. *Process Biochem.* 34(6):685–696.
- Wisniak J, Tamir A. 1977. Vapor-liquid equilibria in the ternary systems water-formic acid-acetic acid and water-acetic acid-propionic acid. *J Chem Eng Data.* 22(3):253–260. doi:[10.1021/je60074a007](https://doi.org/10.1021/je60074a007)
- Wisniewski M, Pierzchalska M. 2005. Recovery of carboxylic acids C1–C3 with organophosphine oxide solvating extractants. *J Chem Technol Biotechnol.* 80(12):1425–1430. doi:[10.1002/jctb.1348](https://doi.org/10.1002/jctb.1348)
- Yang A, Shen W, Wei S, Dong L, Jie L, Gerbaud V. 2019. Design and control of pressure-swing distillation for

- separating ternary systems with three binary minimum azeotropes. *AIChE J.* 65(4):1281–1293. doi:[10.1002/aic.16526](https://doi.org/10.1002/aic.16526)
- Yankov D, Molinier J, Albet J, Malmay G, Kyuchoukov G. 2004. Lactic acid extraction from aqueous solutions with tri-n-octylamine dissolved in decanol and dodecane. *Biochem Eng J.* 21(1):63–71. doi:[10.1016/j.bej.2004.03.006](https://doi.org/10.1016/j.bej.2004.03.006)
- Yoneda N, Kusano S, Yasui M, Pujado P, Wilcher S. 2001. Recent advances in processes and catalysts for the production of acetic acid. *Appl Catal A.* 221(1–2):253–265. doi:[10.1016/S0926-860X\(01\)00800-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00800-6)