

# Illustration de la démarche mise en œuvre pour la simulation de l'étape de distillation dans le domaine des eaux-de-vie

**Martine ESTEBAN-DECLoux**

Travaux conduits dans le cadre de 3 thèses Cifre  
(Julie COUSTEL, Samir KADIR et Sophie DETERRE) entre 2002 et 20

Avec la collaboration

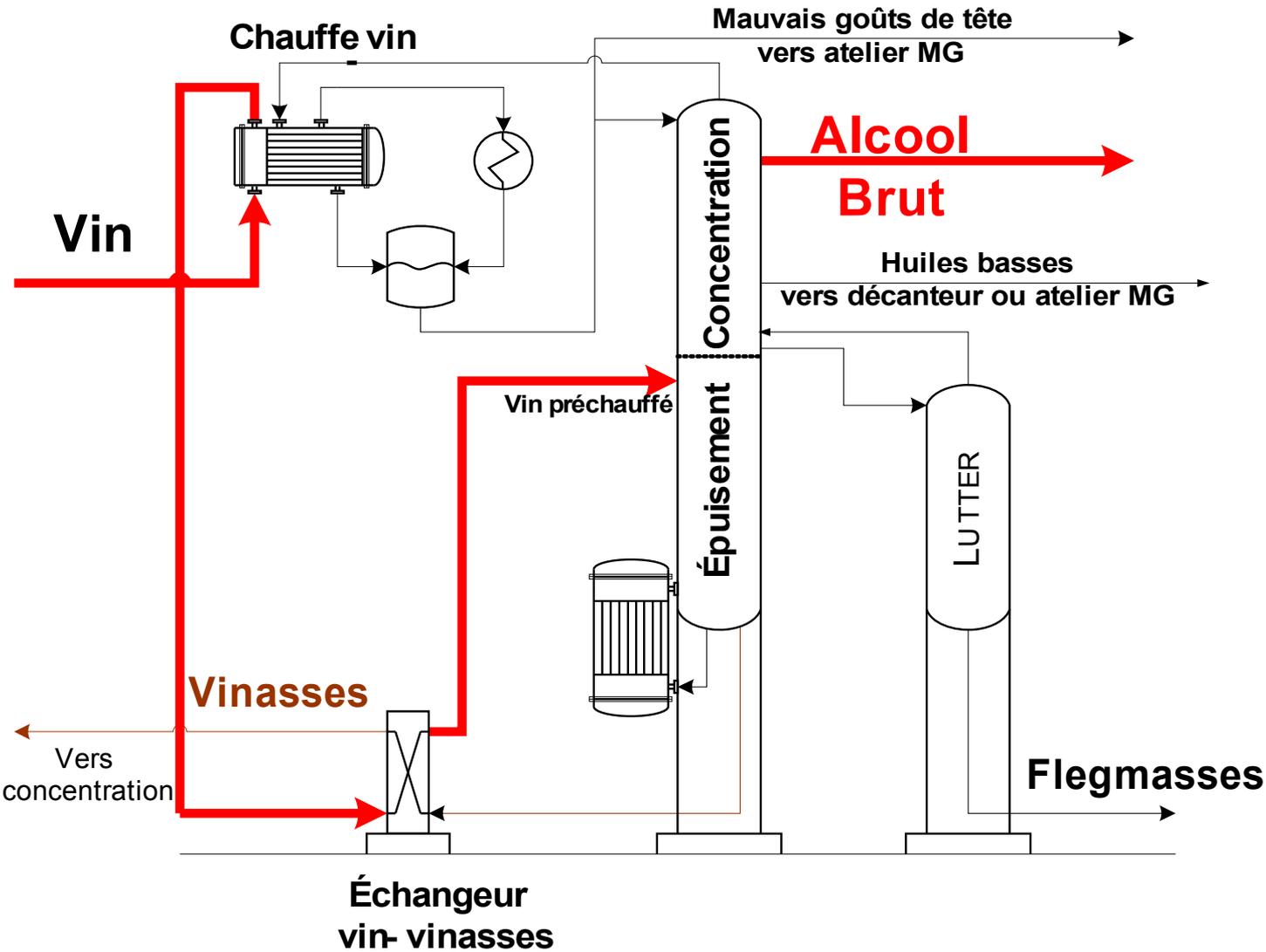
- d'enseignants d'AgroParisTech ( P.GIAMPAOLI et V.ATHES)
- d'enseignants de l'ENSIACET (Xavier JOULIA et Joel ALBET)
- de ProSim (Olivier BAUDOUIN et Stéphane DECHELOTTE)



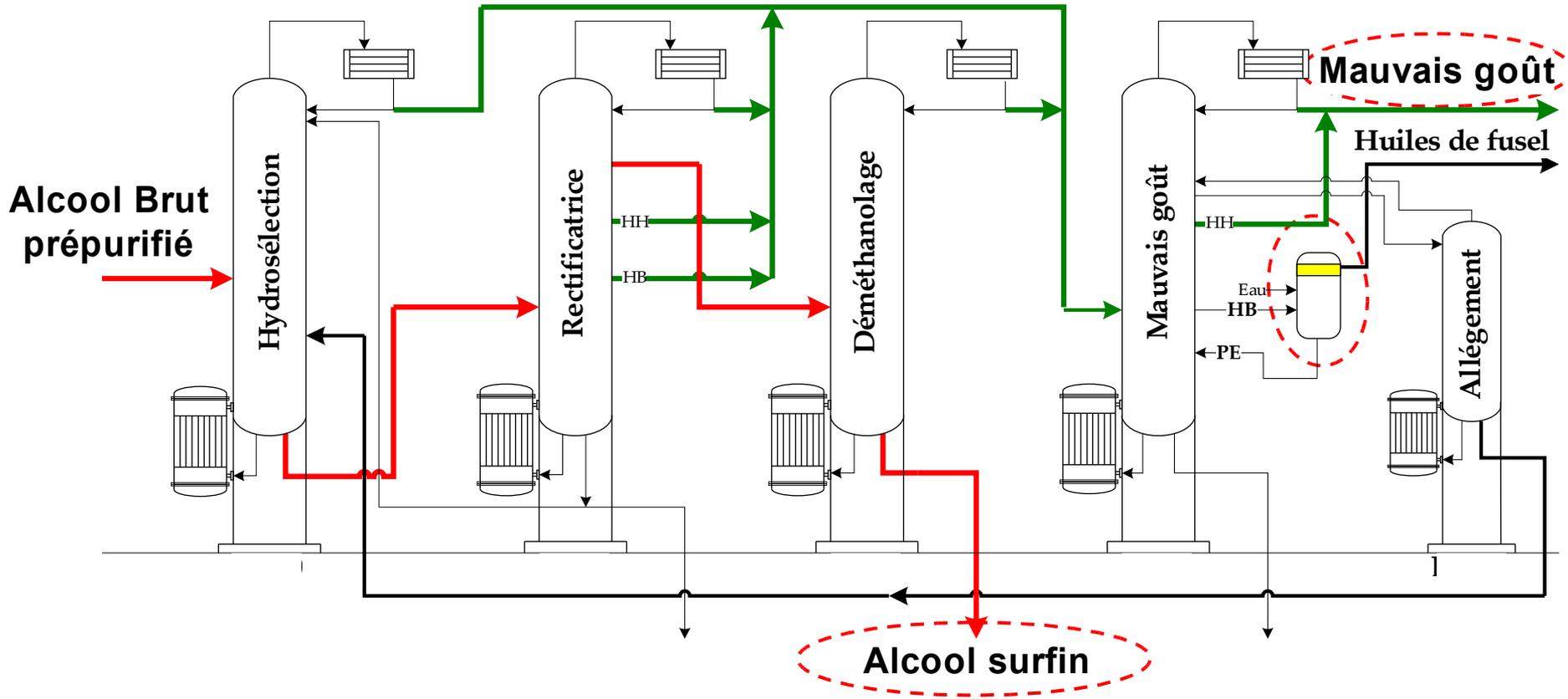
# Organisation de l'exposé

- ✓ **La première étude sur le rhum nous a servi « à nous faire la main »**
- ✓ **Développement du cas d'étude sur la production de l'alcool surfin**
- ✓ **Puis sur celle de la fraction aromatique de macérats d'écorces d'orange.**

# Distillation du vin et production d'alcool brut (pré-purifié)



# Schéma classique de rectification de l'alcool brut



Procédé complexe avec plusieurs liens matière et énergie

# Objectifs de l'étude

- ✓ Vérifier l'intérêt du logiciel de simulation de procédé en régime permanent, **ProSimPlus**, pour le procédé d'alcool surfin
- ✓ Optimisation de l'atelier de rectification :
  - ⇒ Réduire les pertes en éthanol dans les différentes extractions
  - ⇒ Améliorer la qualité de l'alcool surfin: chimique et organoleptique

**Mais pour pouvoir utiliser la simulation, il fallait disposer :**

- ✓ Point nominal de fonctionnement cohérent
- ✓ Modèles pour représentation des équilibres entre phases (L-V et L-L)

## Composés volatils d'arôme suivis :

Méthanol

Propan-1-ol

2-méthylpropan-1-ol

3-méthylbutan-1-ol

Butan-1-ol

Alcool allylique

Acétate d'éthyle

Acétaldéhyde

Acétal

# Méthodologie adoptée pour la détermination du point nominal de fonctionnement

- Révision de tout le plan de circulation des fluides
- Vérification de tous les capteurs et ajout de manquants afin d'avoir une redondance d'information
- Mise en place de la méthodologie du bilan en ne quantifiant que l'eau et l'éthanol
- Etablissement de toutes les droites d'étalonnage des composés sur la large gamme de concentration des prélèvements
  
- Campagne de mesure pour établissement des bilans
  - ✓ Echantillonnage toutes les heures sur 8h
  - ✓ Enregistrement de toutes les mesures en ligne et relevé des mesures de débits des rotamètres
  - ✓ Analyse des échantillons prélevés (densimétrie et CPG)

# Calcul des bilans cohérents ( $\sum \text{entrées} - \sum \text{sorties} = 0$ ) avec réconciliation des données

## Détermination des flux ( $F_j$ ) avec les bilans globaux et éthanol

**Contraintes** 
$$\sum_j F_j = 0 \quad \text{et} \quad \sum_j x_{1j} F_j = 0$$

**Fonction objectif** 
$$f_{obj} = \frac{1}{N-1} \sum_j \left( \frac{F_j^{réc} - F_j^{mes}}{F_j^{mes}} \right)^2$$

## Détermination des concentrations des composés volatils d'arôme ( $x_{ij}$ ) avec les flux $F_j$ calculés

**Contraintes** 
$$\sum_j x_{ij} F_j = 0$$

**Fonction objectif** 
$$f_{obj} = \frac{1}{N-1} \sum_j \left( \frac{x_{ij}^{réc} F_j - x_{ij}^{mes} F_j}{x_{ij}^{mes} F_j} \right)^2$$

Résolution par la méthode de Newton disponible sur le **Solveur de MS Excel®**

# Modélisation des équilibres entre phases

$$y_i P = \gamma_i x_i P_i^0 \quad \text{Dans le domaine de pression (0 - 2,5 bar)}$$

$\gamma_i$  avec NRTL

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{j=1}^n G_{ji} x_j} + \sum_{j=1}^n \frac{G_{ij} x_j}{\sum_{k=1}^n G_{kj} x_k} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^n G_{kj} \tau_{kj} x_k}{\sum_{k=1}^n G_{kj} x_k} \right)$$

Avec

$$\tau_{ij} = \frac{A_{ij}}{RT} \quad \tau_{ji} = \frac{A_{ji}}{RT} \quad A_{ii} = 0$$

$$G_{ij} = \exp\left(-\alpha_{ij} \frac{A_{ij}}{RT}\right) \quad G_{ji} = \exp\left(-\alpha_{ji} \frac{A_{ji}}{RT}\right) \quad \alpha_{ij} = \alpha_{ji}$$

Les paramètres  $A_{ij}$  et  $A_{ji}$  sont estimés à partir des données expérimentales en fixant les valeurs de  $\alpha_{ij}=\alpha_{ji}$  à 0,1 ou 0,2 ou 0,3

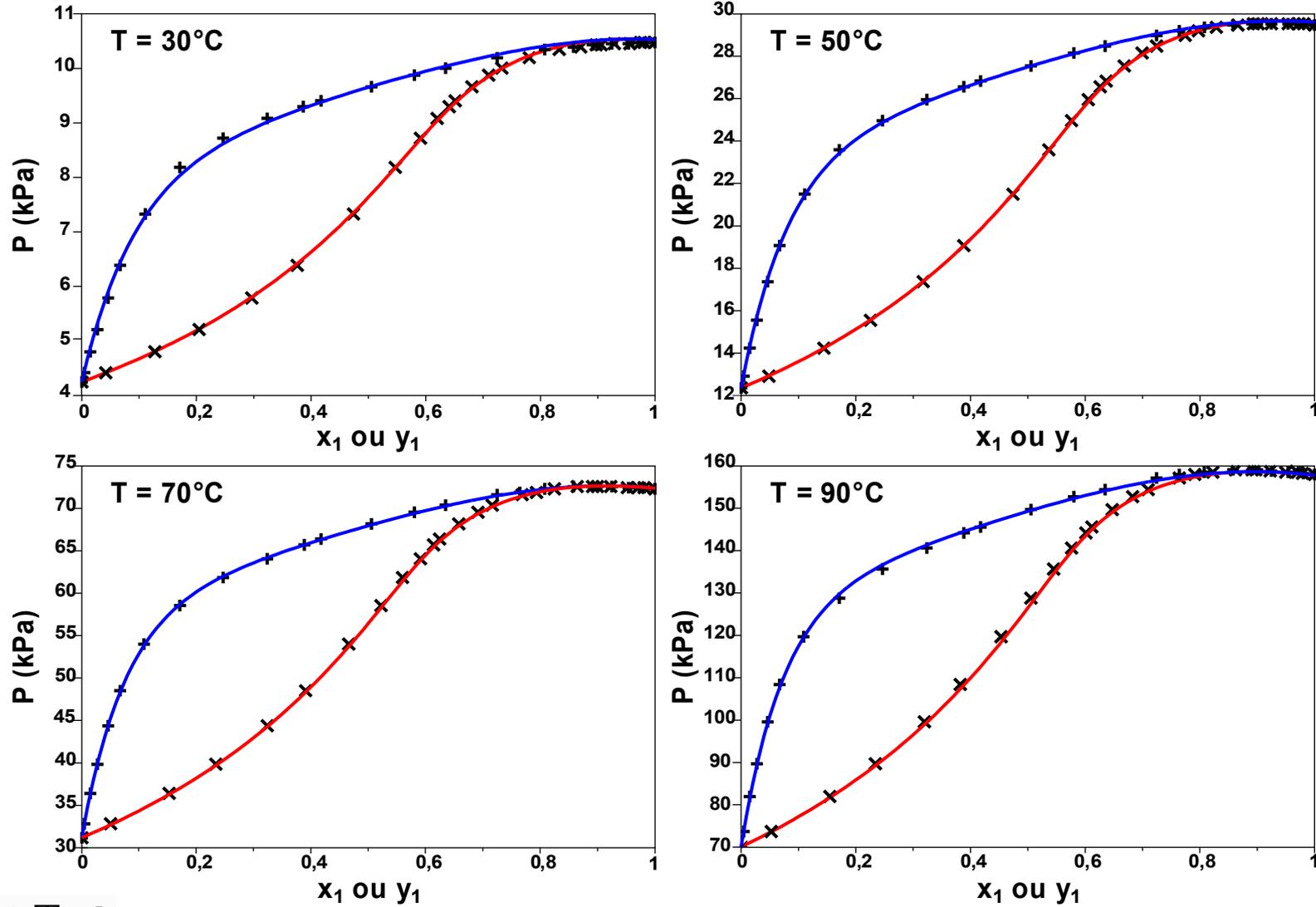
# Estimation des paramètres $A_{ij}$ et $A_{ji}$

**Systeme binaire eau - éthanol** : utilisation données à **P constante** et recherche des  $A_{ij}$  et  $A_{ji}$  qui minimisent la somme des écarts entre valeurs calculées et expérimentales.

$$f_P = \sum_n \sum_i \left( P_{i,n}^{\text{exp}} - P_{i,n}^{\text{calc}} \right)^2$$

# Identification du modèle NRTL pour le binaire eau-éthanol

Données expérimentales de Pemberton et Mash (1978)



# Estimation des paramètres $A_{ij}$ et $A_{ji}$

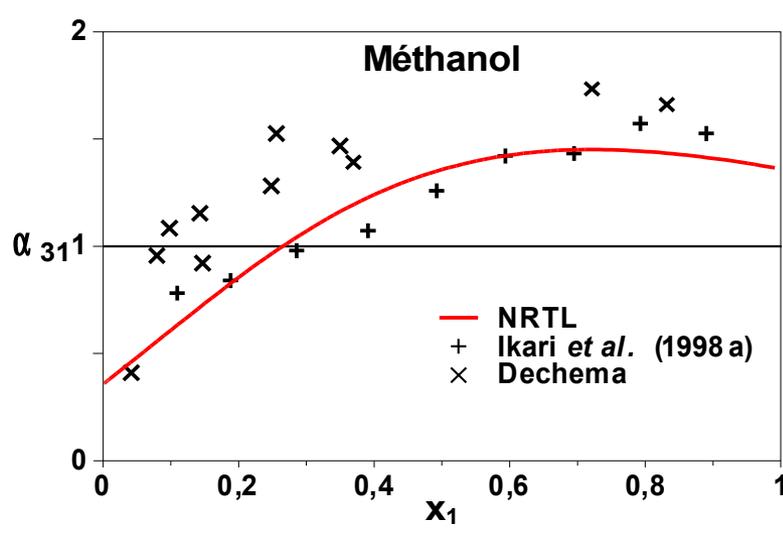
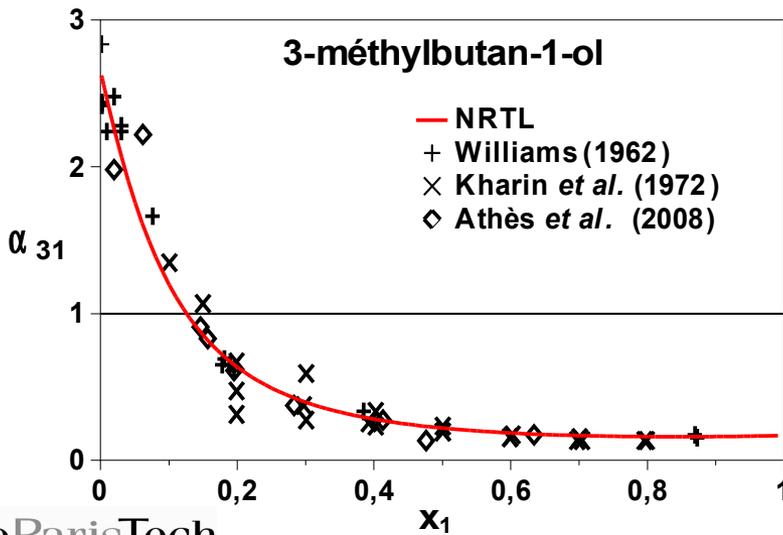
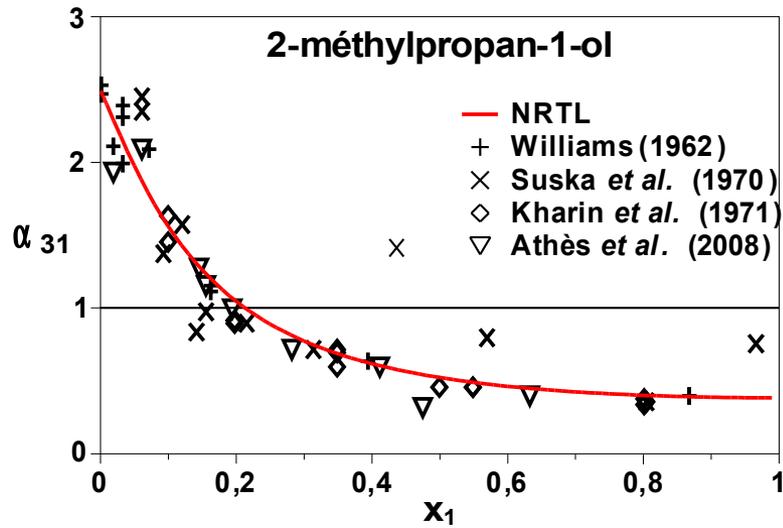
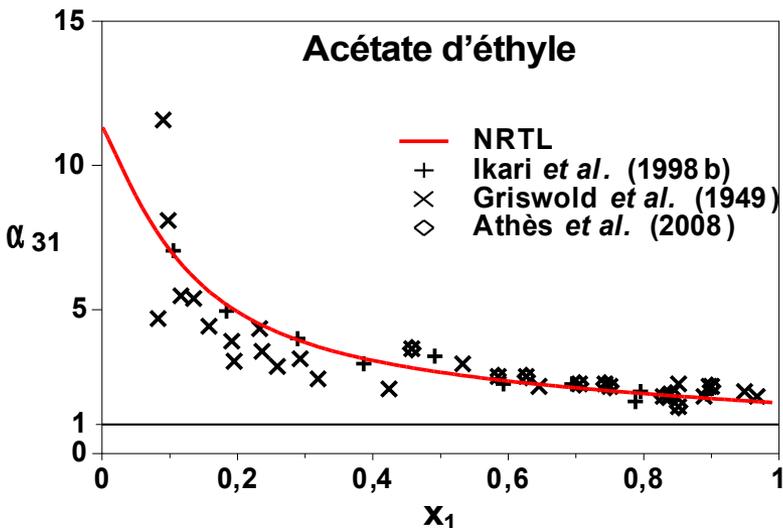
**Systèmes ternaires eau – éthanol- composé volatil d'arôme** : utilisation des données de composition permettant d'estimer les **volatilités relatives par rapport à l'éthanol**

$$\alpha_{i,1}^{\text{exp}} = \frac{\left( \frac{y_i}{x_i} \right)}{\left( \frac{y_1}{x_1} \right)}$$
$$f_{\alpha} = \sum_n \sum_i \left( \frac{\alpha_{i,1}^{\text{exp}} - \alpha_{i,1}^{\text{calc}}}{\alpha_{i,1}^{\text{exp}}} \right)_{i,n}^2$$

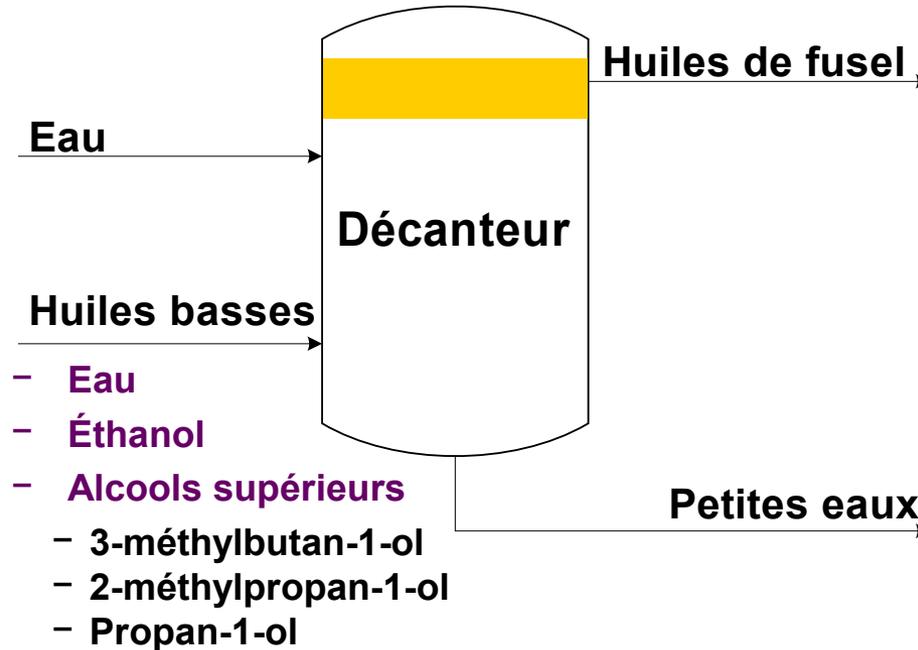
**Résolution dans MS Excel® en utilisant**

- le composant logiciel Simulis Thermodynamics® pour le calcul de P et  $\alpha$  avec le modèle NRTL
- et la méthode de newton pour la minimisation de la fonction objectif

# Systèmes ternaires eau-éthanol et composés volatils d'arôme



# Estimation et modélisation des équilibres L/L

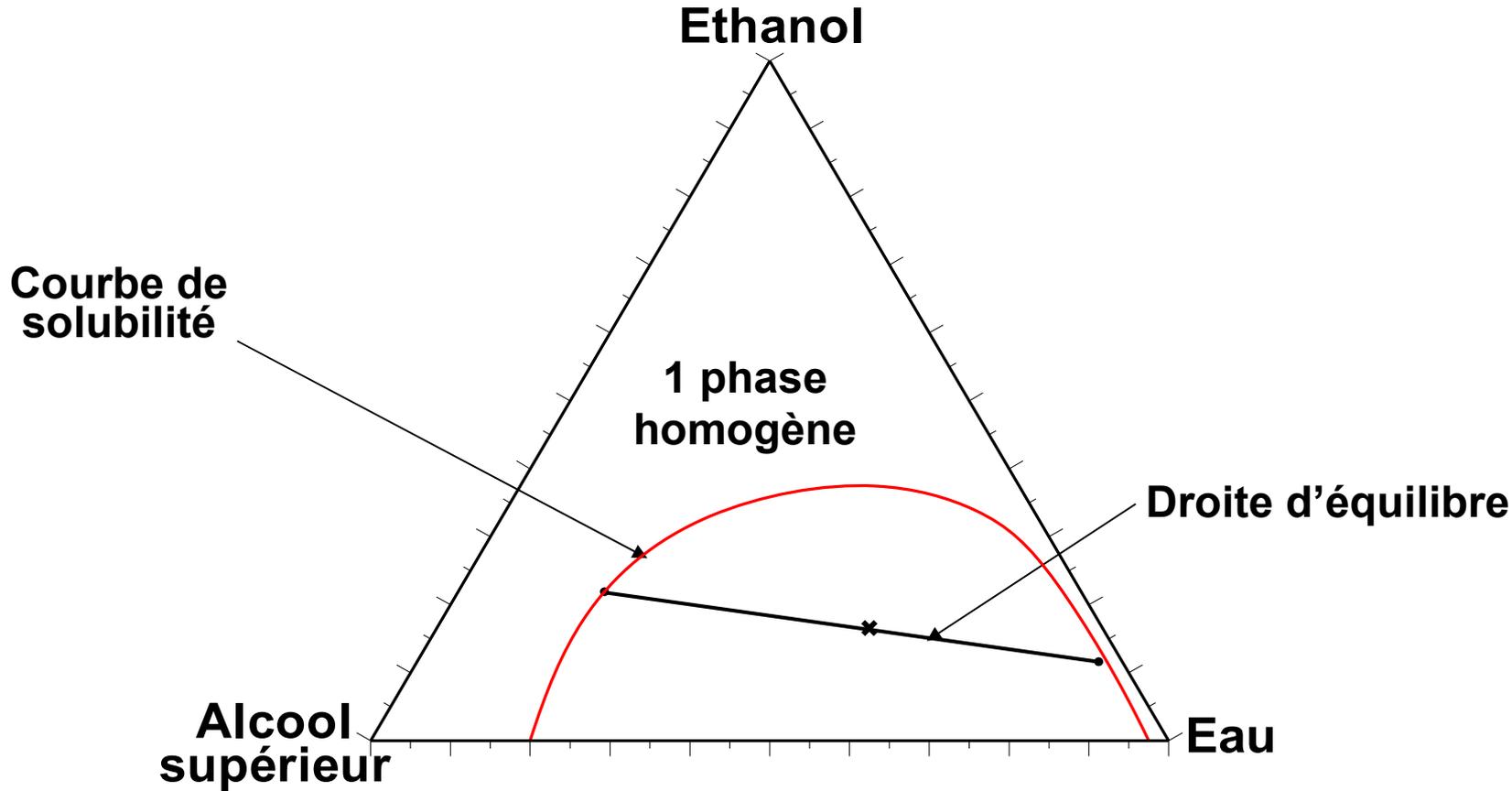


**Il faut disposer des données d'équilibre liquide-liquide**

**Non disponibles dans la littérature**

# Mesure des données d'ELL

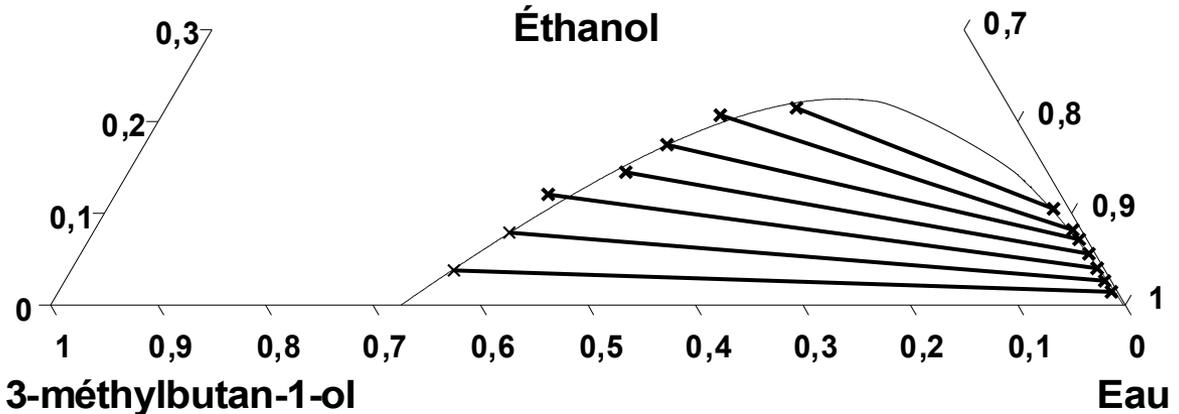
## Principe de mesure



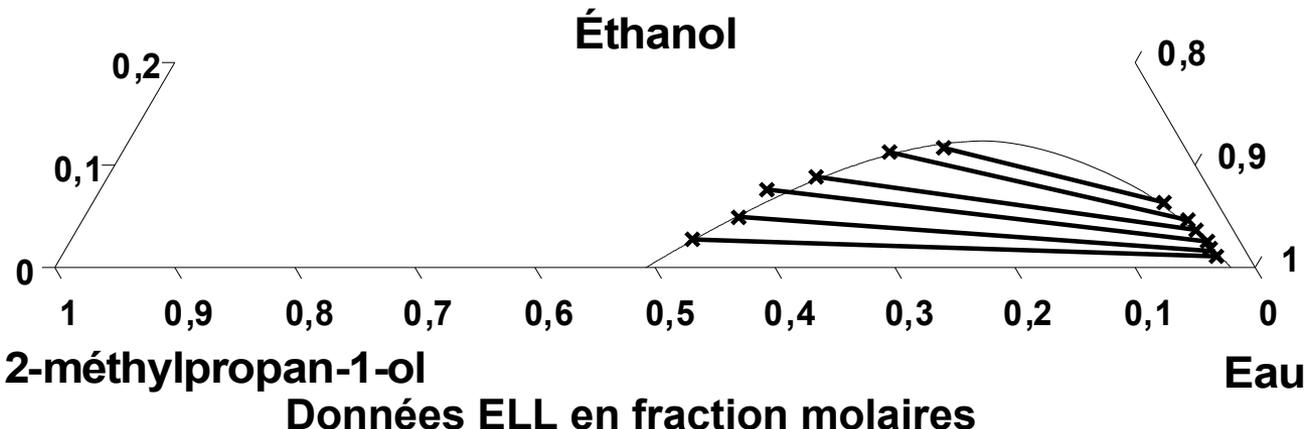
Représentation des ELL sur diagramme ternaire

# Données expérimentales d'ELL

## Système eau – éthanol – 3-méthylbutan-1-ol



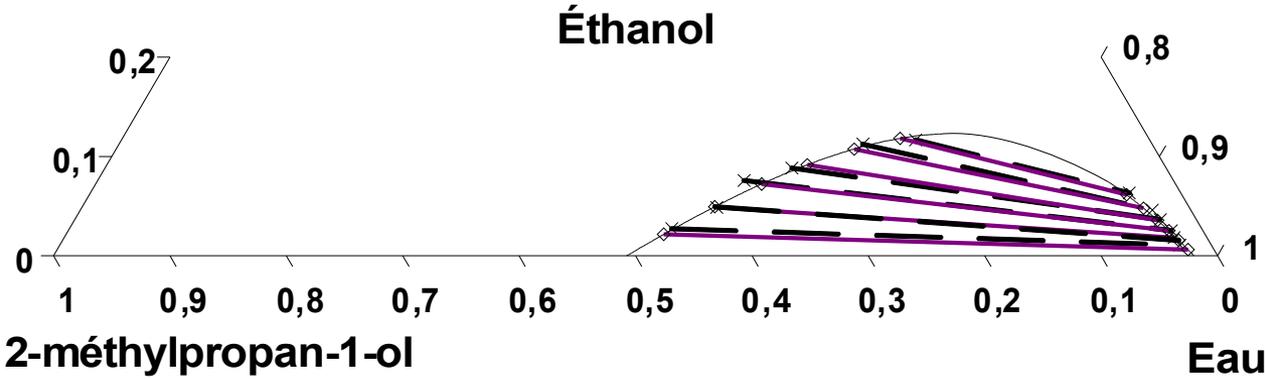
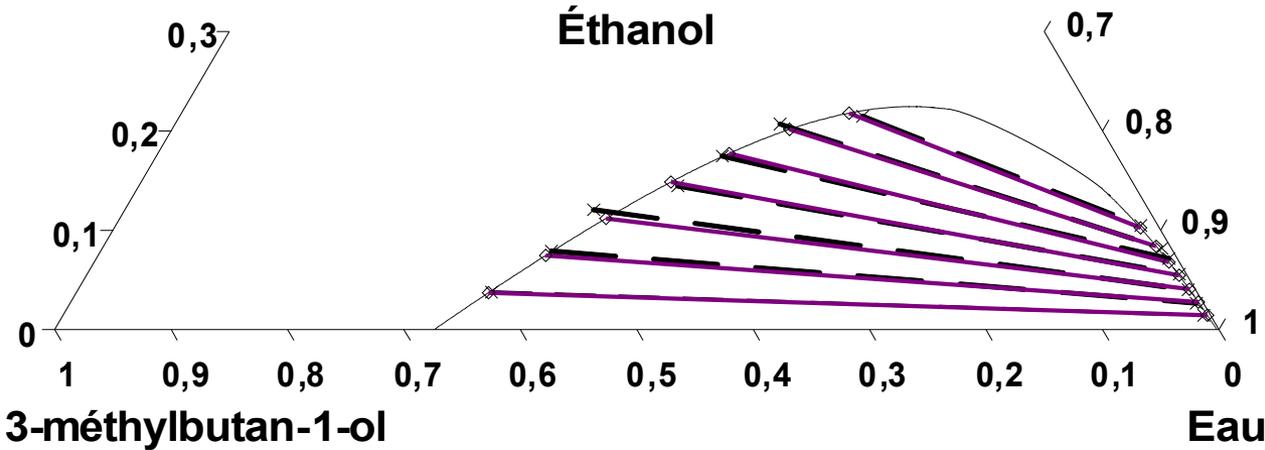
## Système eau – éthanol – 2-méthylpropan-1-ol



Données ELL en fraction molaires

# Modélisation des données ELL

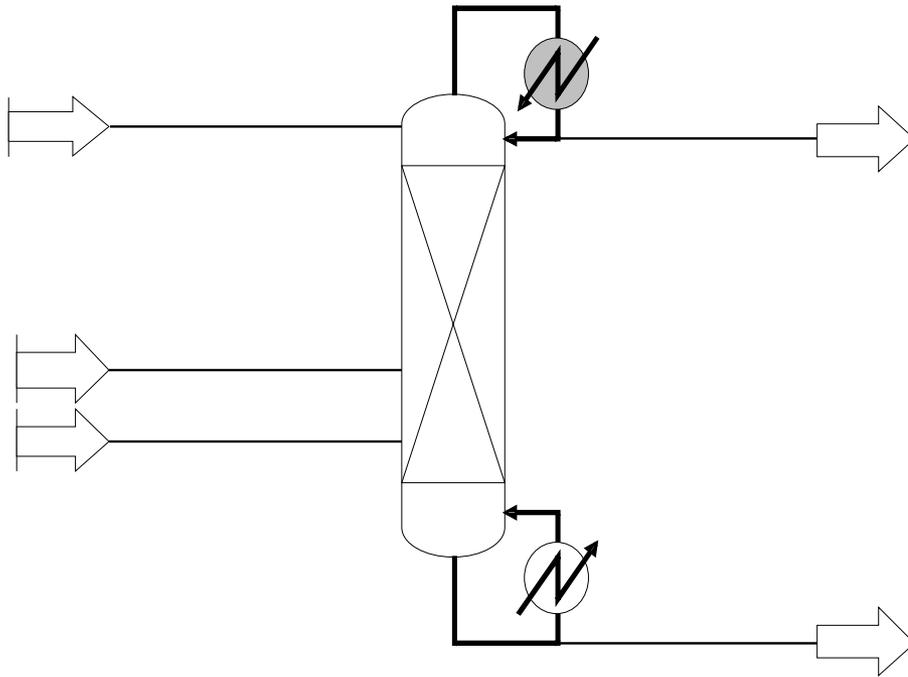
Avec le modèle NRTL,  $\alpha=0,2$



Données ELL en fraction molaire

# Mise au point des modules de simulation

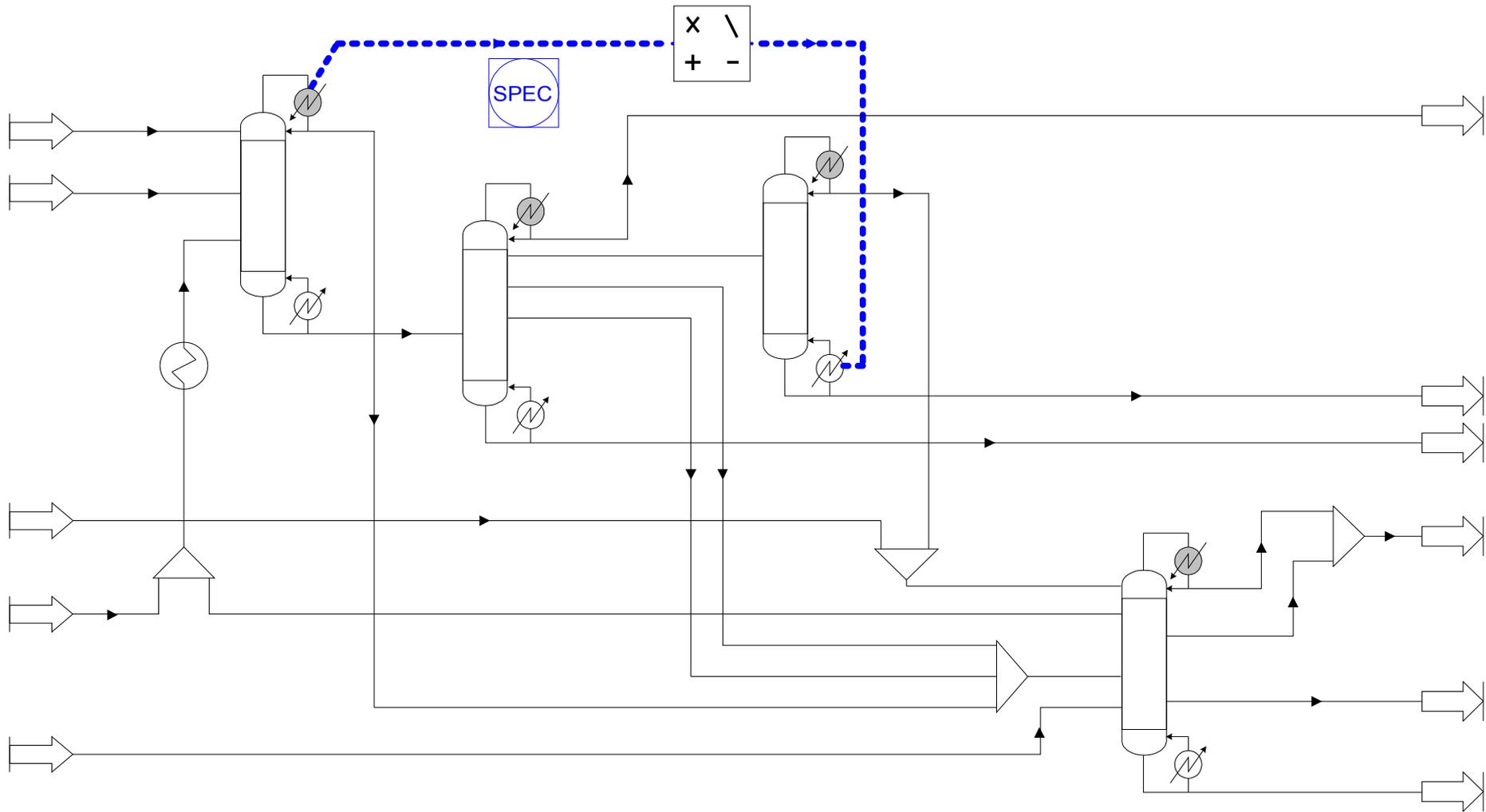
## Exemple de flowsheet de colonne



## Définition conditions opératoires

- nombre de plateaux en concentration et épuisement
- position des entrées et sorties
- débits d'entrée et de sortie
- débit de chauffage
- détermination efficacité des plateaux permettant d'avoir un profil cohérent en éthanol

## Puis liaison de l'ensemble des colonnes



# Résultats de simulation

- ✓ **Comparaison des débits du point nominal et simulés**
- ⇒ **Dans l'ensemble, sauf pour quelques composés posant d'ailleurs des problèmes de quantification au dosage, obtention d'un écart relatif assez faible entre valeurs du point nominal et simulées**

⇒ **La simulation donne des valeurs fiables**

## Utilisation pour :

- ⇒ **mieux comprendre le comportement des composés dans chaque colonne**
- ⇒ **détecter des anomalies**
- ⇒ **simuler les changements avant de les réaliser**

## La simulation et les modifications réalisées ont permis

- ⇒ d'améliorer la stabilité de l'ensemble
- ⇒ de réduire des pertes
- ⇒ de réduire la perte d'éthanol dans le mauvais goût
- ⇒ d'améliorer la qualité

**Recherche de la manière de réduire encore les pertes**

# FONCTION OBJECTIF

## 1 Fonction Objectif

$$\Phi(x) = (P_{\text{Surfin}} * Q_{\text{Surfin}} + P_{\text{MG}} * Q_{\text{MG}}) - (P_{\text{Vapeur}} * Q_b + P_{\text{MO}})$$

## 2 Contraintes

### Surfin

TAV
Propanol
Méthanol
Aldéhydes
Alcools Supérieurs

### Mauvais Goût

TAV
Méthanol
Alcools Supérieurs

**8 Contraintes**

## 3 Variables d'optimisation

D530	D540	D550	D560
Débit Distillat	Débit Distillat	Débit Distillat	Débit Distillat
Arrosage	Chauffage		Chauffage
Alimentation	Tirage HH40		Tirage HH60
	Tirage HB40		

**11 Variables**

# Optimisation du procédé

- ✓ **définition de l'objectif : minimiser les coûts et maximiser les profits**
- ✓ **définition de contraintes : des critères de qualité sur le surfin et le MG**
- ✓ **choix des variables d'action : recherche de celles dont l'action est effective**

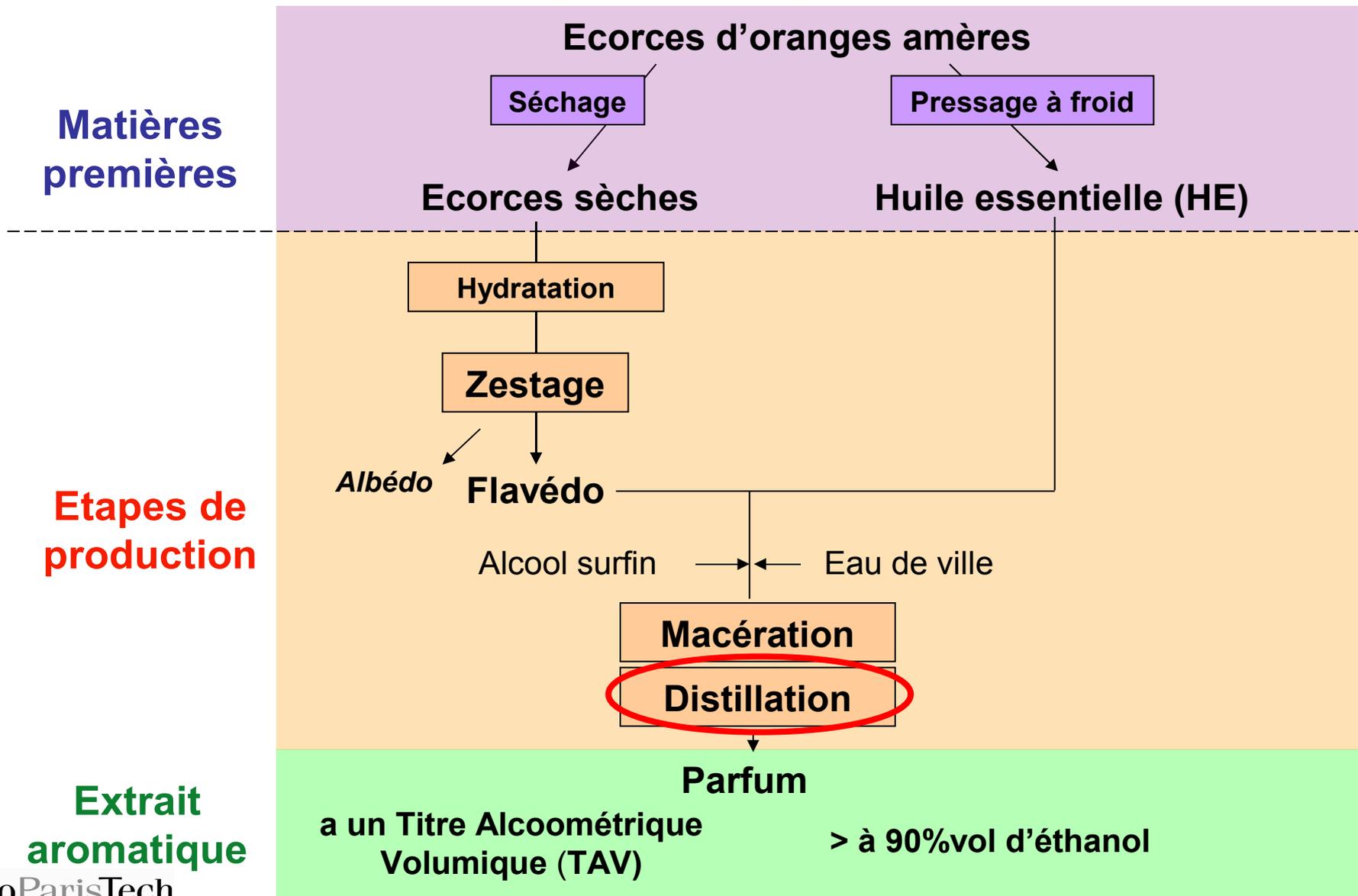
## Mise en œuvre :

- ✓ **écriture en langage VBScript de 2 modules définissant la fonction objectif et les contraintes**
- ✓ **écriture en langage Fortran du programme d'optimisation du module OPTI de ProSimPlus**

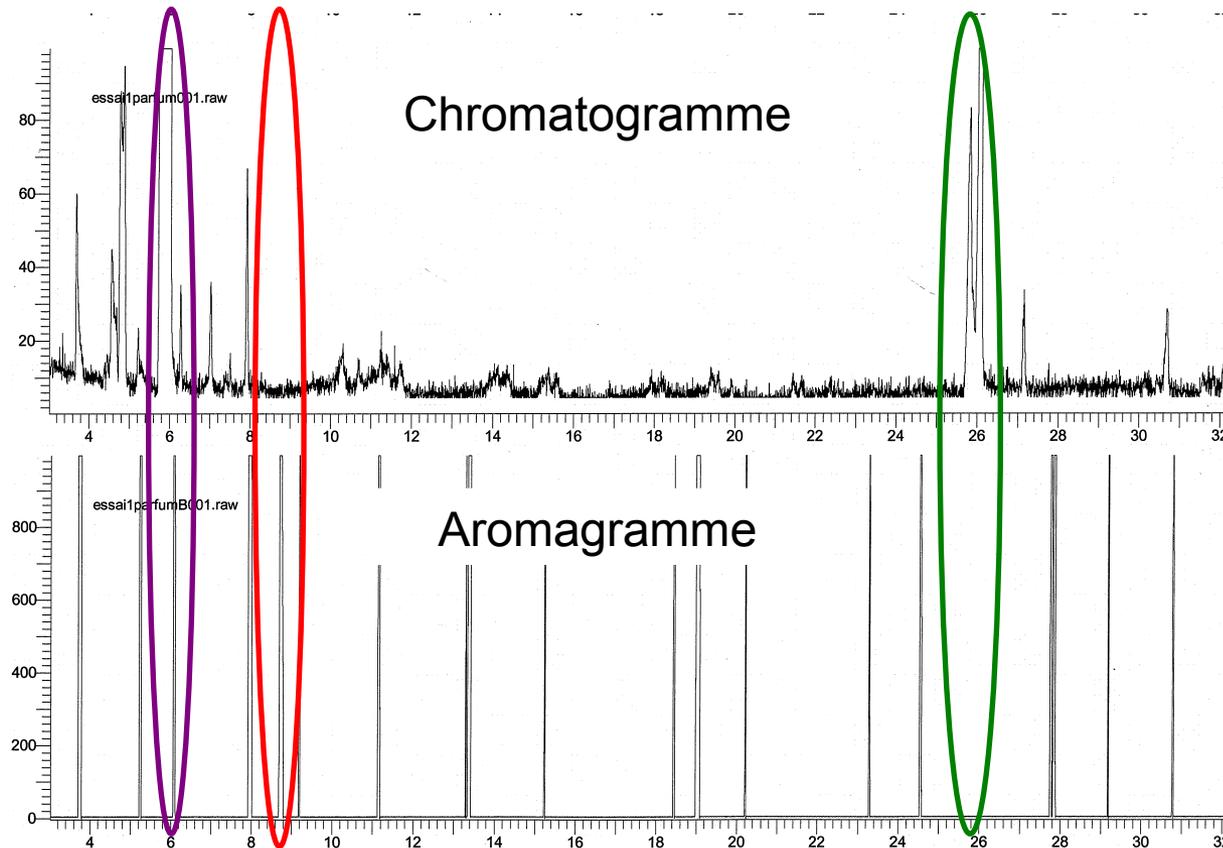
## Conclusion sur étude production alcool surfin

- L'outil de simulation ProSimPlus est performant pour la simulation et l'optimisation des ateliers de production d'alcool surfin ;
- La réconciliation des données est efficace pour l'établissement d'un point nominal de fonctionnement ;
- Le modèle thermodynamique NRTL représente fidèlement les équilibres entre phases des composés étudiés ;
- L'objectif d'optimisation a été atteint avec réduction des pertes en éthanol de 50% avec amélioration de la qualité ;
- Une méthodologie générale pour l'optimisation des ateliers de production d'alcool surfin a été développée.

# Production de la fraction d'arôme d'écorces d'orange dite « parfum »



# RECHERCHE DES MARQUEURS DE QUALITE



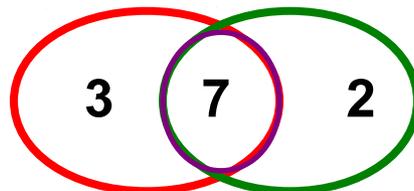
CPG-DIF

**Quantifiables**

et/ou

CPG-Olfactométrie

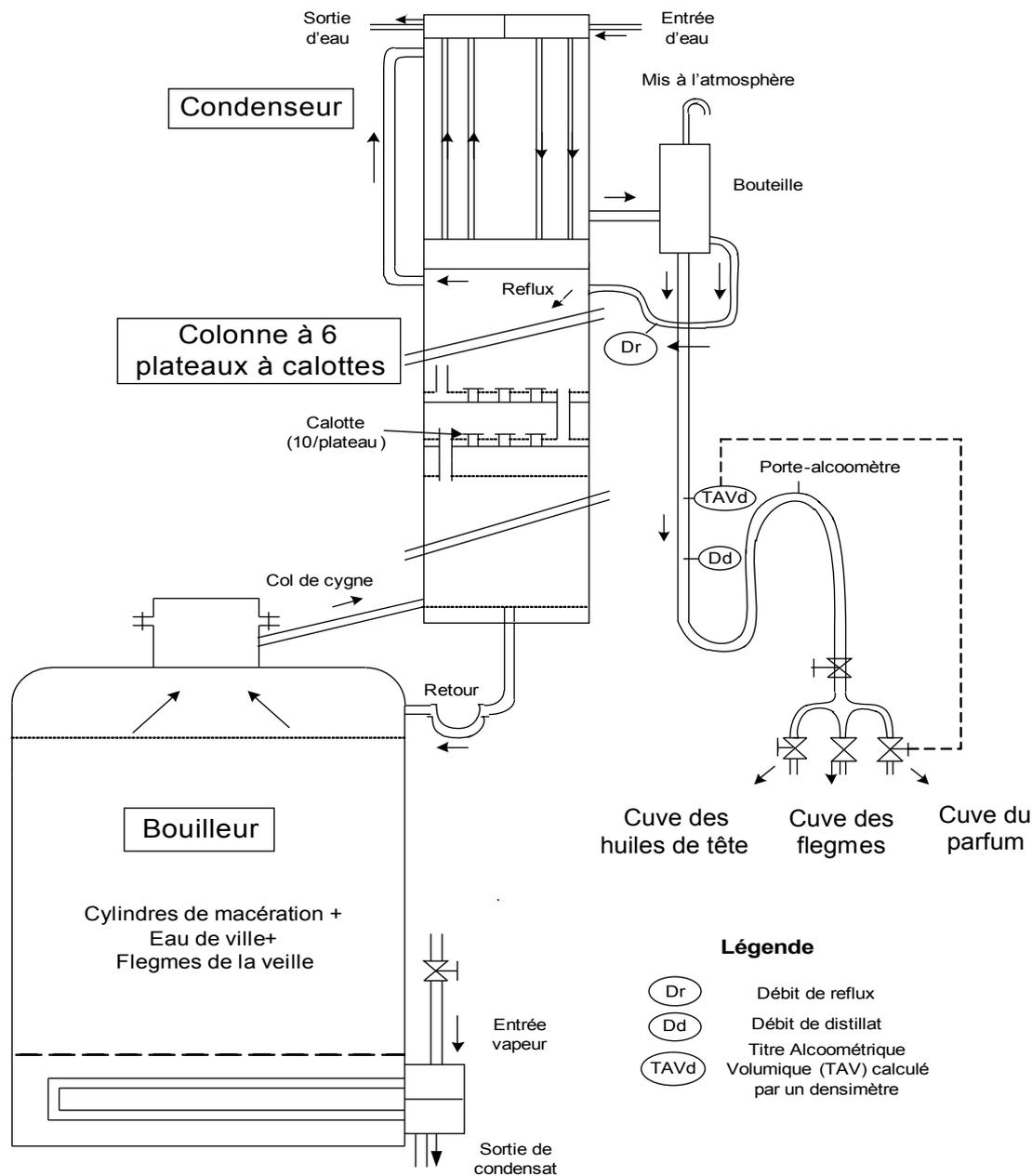
**les + odorants**

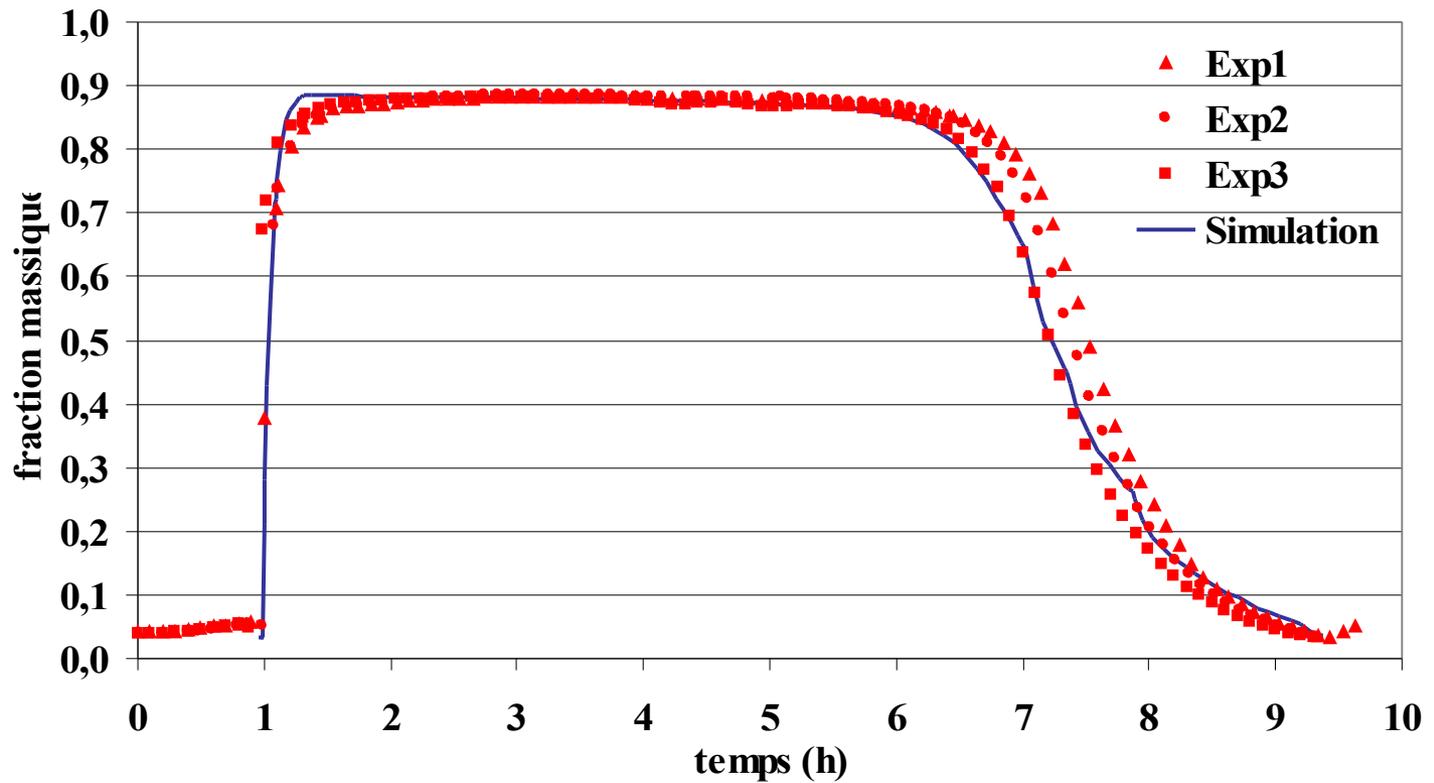


**12 marqueurs de qualité**

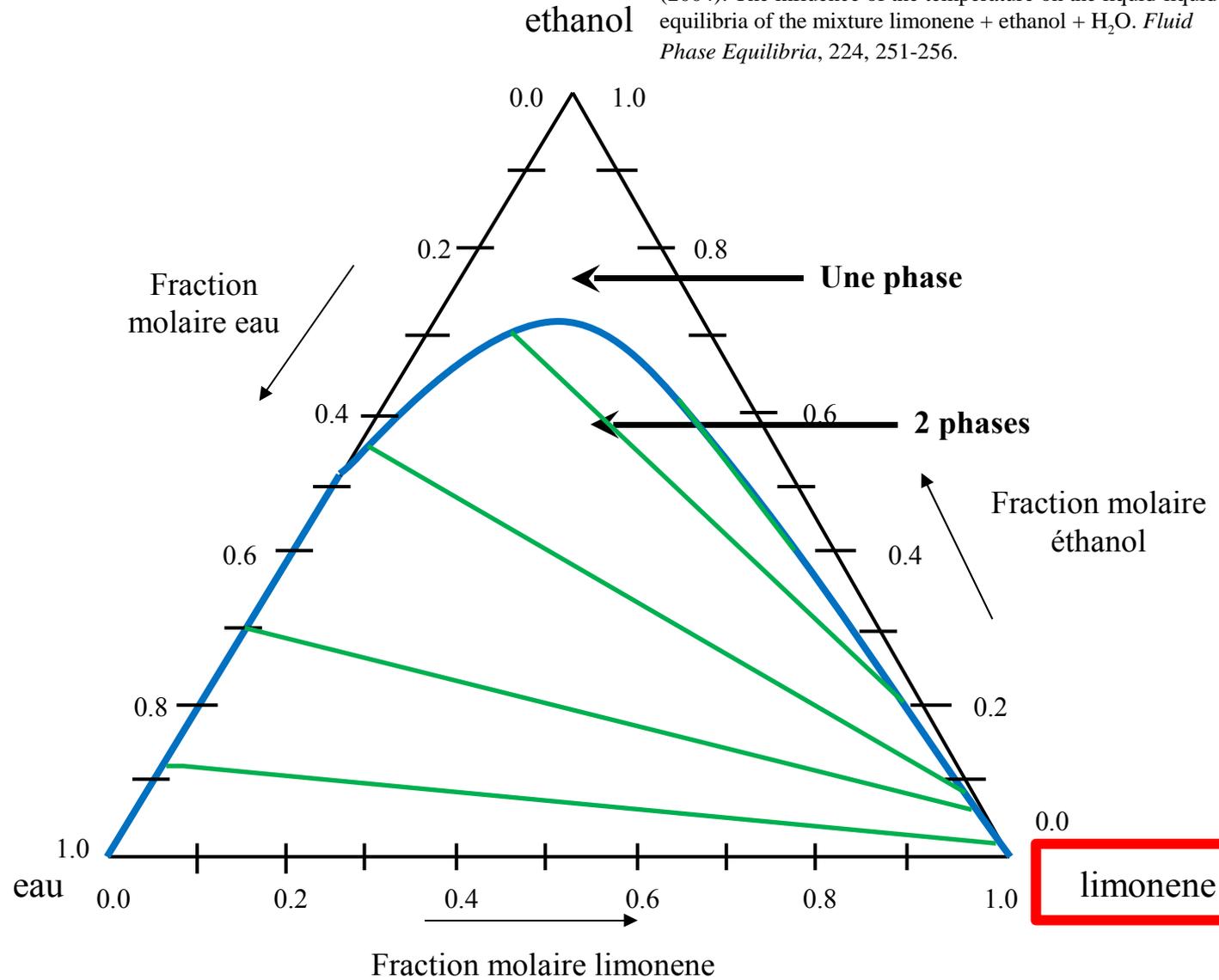
Famille chimique	Composé	Odeurs
<b>Hydrocarbures terpéniques</b>	limonene	Menthe, citrus, orange, citron, florale
	myrcene	Herbe, fer
	$\alpha$ -pinene	Pin, fruit
	$\beta$ -pinene	non perçue
	terpinolene	Florale, citrus, parfum, citron
	$\alpha$ -phellandrene	Citrus, orange, citron
<b>Composés oxygénés</b>	linalool	Florale, sucré, citron, parfum
	(Z)-linalool oxide	Florale, parfum
	nonanal	non perçue
	(E)-linalool oxide	non perçue
	neral	Menthe, florale
	geranial	Citrus, orange, citron, florale

# Distillation



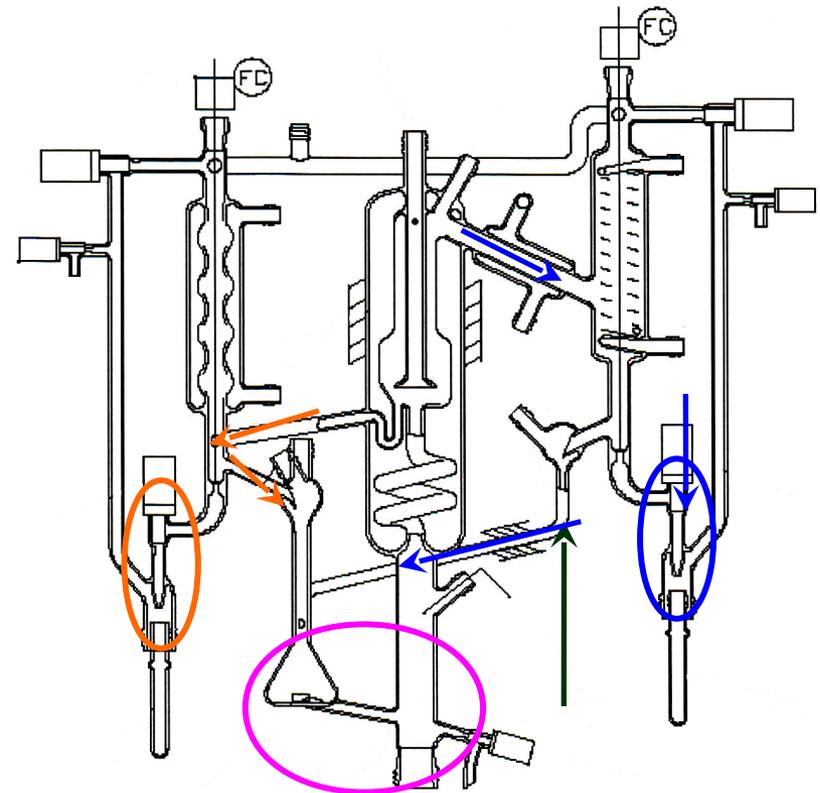


D'après Chafer A., Munoz R., Burguet M.C., Berna A. (2004). The influence of the temperature on the liquid-liquid equilibria of the mixture limonene + ethanol + H<sub>2</sub>O. *Fluid Phase Equilibria*, 224, 251-256.

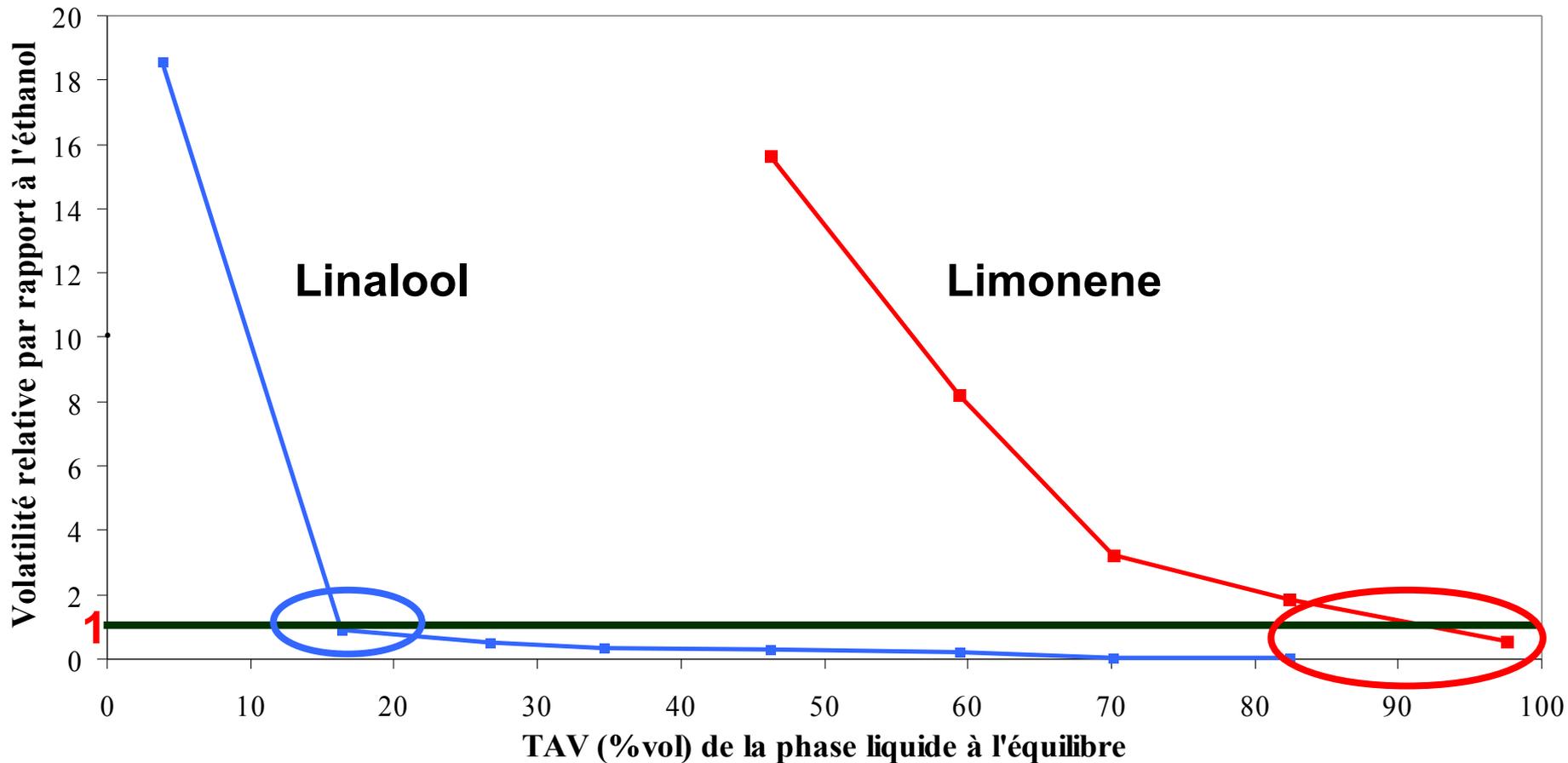


# DÉTERMINATION DES DONNÉES D'ÉQUILIBRE

- Mesures d'équilibre liquide-vapeur dans différentes proportions d'eau-éthanol (Labodest®)
- Echantillons des phases liquides et vapeurs
- Dosages des marqueurs et de l'éthanol
- Calcul de la volatilité relative par rapport à l'éthanol



Avec la collaboration de Violaine Athès de l'UMR GMPA-Grignon



**0-17%vol**

**0-93%vol**

# Conclusion sur production d'un distillat de macérat d'écorces d'orange

- L'analyse expérimentale du procédé a permis de bien caractériser les différentes fractions obtenues et d'en expliquer le comportement, notamment pour les huiles de tête.
- La mesure des données expérimentales d'équilibre a permis d'expliquer le comportement des composés d'arômes
- La simulation a permis de mettre en évidence deux phénomènes importants :
  - ✓ Des composés d'arômes se forment par réaction durant le processus de distillation
  - ✓ Un effet retardateur des écorces : les composés d'arôme doivent tout d'abord diffuser dans le milieu, leur sortie est donc retardée
- La confirmation qu'en 3 distillations avec recyclage des différentes fractions, un régime stationnaire est établi.

# Similarité des démarches mises en œuvre

## Dans les 3 cas d'étude :

- ✓ Production de rhum traditionnel à partir de la fermentation de mélasse de canne
- ✓ Production d'alcool surfin à partir de la fermentation de mélasse de betterave
- ✓ Production d'une fraction aromatique à partir d'un macérât d'écorces d'orange

## Suivi des mêmes étapes :

- ✓ Vérification de tous les circuits, des capteurs et des modes de régulation
- ✓ Validation des méthodes analytiques de mesure des concentrations en éthanol et en composés volatils d'arôme
- ✓ Bouclage du bilan éthanol puis établissement du bilan sur les composés volatils d'arôme
- ✓ Recherche des données d'équilibre pour les composés étudiés (modèle prédictif, données littérature ou mesures expérimentales)
- ✓ Mise en place des modules de simulation

# Quelques références bibliographiques

- Decloux M., Coustel J. **2004**. Alcool surfin : simulation d'une unité de distillation. *Ind. Alim. Agric.*, 121 (7/8), 9-20.
- Coustel J., Giampaoli P. Decloux M. **2007**. Le composés d'arôme du rhum traditionnel blanc : nature, impact sensoriel et voies de formation. *Ind. Alim. Agric.*, 124(7/8), 20-29.
- Kadir S., Decloux M., Giampaoli P, X. Joulia. **2008**. Liquid-liquid equilibria of the ternary systems (3-methyl-1-butanol+ethanol+water) and (2-methyl-1-propanol +ethanol+water) at 293.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 53, 910-912.
- Deterre, S., Rega, B., Delarue, J., Decloux, M., Lebrun, M., & Giampaoli, P. **2012**. Identification of key aroma compounds from bitter orange (*Citrus aurantium* L.) products: essential oil and macerate–distillate extract. *Flavour Fragrance Journal*, 27, 77–88.
- Deterre, S., Albet, J., Joulia, X., Baudouin, O., Decloux, M., & Athès, V. **in press**. Vapour-liquid equilibria measurements of bitter orange aroma compounds at infinite dilution in boiling hydro-alcoholic solutions at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* .

# Merci pour votre attention

---