

Distillation discontinue par batch d'eaux-de-vie de fruits : étude du comportement des composés volatils d'arôme et comparaison de celui-ci avec les prédictions de la simulation

Publié dans Journal of Institute of Brewing en 2019, vol 125:268-283. DOI: 10.1002/jib.560

Batch distillation of spirits: experimental study and simulation of the behaviour of volatile aroma compounds.

Adrien DOUADY^a, Cristian PUENTES^a, Pierre AWAD^{a,b} and Martine ESTEBAN-DECLoux^{a,*}

^a Unité Mixte de Recherche Ingénierie Procédés Aliments, AgroParisTech, INRA, Université Paris-Saclay, F-91300 Massy, France.

^b Unité Mixte de Recherche Génie et Microbiologie des Procédés Alimentaires, AgroParisTech, INRA, Université Paris-Saclay, 78850, Thiverval-Grignon, France.

Résumé

Cette étude s'intéresse au comportement des composés volatils d'arôme durant la distillation discontinue simple de vin et de brouillis dans des alambics Charentais traditionnels en cuivre chauffés à feu nu, à l'échelle pilote (600 L) et à l'échelle normale (25 hL). En plus de l'éthanol, 68 composés volatils ont été dosés durant la distillation du brouillis dans l'alambic de 600 L. 44 ont été quantifiés et classés selon leur profil de concentration dans le distillat au cours du temps. Sur la base de l'enregistrement du débit de distillat et de sa teneur en éthanol avec un débitmètre massique Coriolis, la distillation a été simulée à l'aide du logiciel BatchColumn développé par ProSim®. 26 composés volatils ont été pris en compte en utilisant les coefficients du modèle NRTL (Non-Random Two Liquids). Les profils de concentration de 18 composés volatils ont été bien représentés, sept d'entre eux avec un léger décalage de leur maximum pour sept d'entre eux et un mal représenté. La distribution des composés volatils dans les quatre fractions (têtes, cœur, secondes, queues) ainsi que le résidu ont été bien estimés par simulation. Finalement, les données de la distillation d'un vin et d'un brouillis dans un alambic de 25 hL ont été correctement simulées.

Introduction	2
Matériels et Méthodes	5
Distillation	5
Echantillonnage	6
Détermination des teneurs en éthanol et bilan matière éthanol-eau.....	6
Analyse des composés volatils.....	7
Création du module de simulation avec BatchColumn de ProSim.....	7
Résultats et discussion	8
Bilans matières global et sur l'éthanol.....	9
Bilans massiques des composés volatils	10
Etude des profils de concentration au cours de la distillation	11
Comparaison des données expérimentales et des données simulées	13
Évaluation de l'outil de simulation sur d'autres données expérimentales	17
Conclusion	21
Remerciements	22
Références Bibliographiques	22

Introduction

Les eaux-de-vie sont pour la plupart produites par fermentation de produits sucrés (fruits, végétaux, céréales, ...) puis distillation, vieillissement ou non et enfin conditionnement. En Europe, la définition des eaux-de-vie et quelques règles de production sont régies par l'article 2019/747 ([Journal Officiel, 2019](#)). L'unité pour la concentration en éthanol est le titre alcoométrique volumique (annexe I, point 11 du règlement), ou TAV en %vol ou en Anglais ABV en %v/v. Le procédé de distillation concentre l'éthanol et les composés volatils d'arôme dans le moût fermenté, ainsi que celles formées in situ par des réactions chimiques ([Awad et al., 2017](#)). La qualité et les caractéristiques spécifiques d'une boisson spiritueuse dépendent fortement de la nature et de la concentration des composés volatils et, dans une moindre mesure, de sa concentration en éthanol. Les composés volatils responsables de la perception globale de l'arôme des boissons spiritueuses appartiennent à de nombreuses familles chimiques, telles que les alcools, les acides carboxyliques, les esters et les aldéhydes ([Awad et al., 2017](#)). La relation précise entre les composés volatils et la perception des arômes est encore difficile à évaluer, en raison de la nature variable des composés volatils, de la concentration par rapport au seuil sensoriel et des synergies possibles. La diversité des composés volatils et les différences de concentration sont principalement dues à la matière première, à la méthode de fermentation et au processus de distillation, qui comprend à la fois l'appareil et la méthode ([Decloux et Joulia, 2009](#) ; [Ledauphin et al., 2010](#)).

Trois méthodes principales sont couramment utilisées avec un appareil de distillation typique : (i) distillation continue dans une colonne de distillation multiétagée (rhum, vodka, armagnac, calvados, alcool neutre), (ii) distillation en batch (simple discontinu) impliquant le recyclage (cognac, armagnac, calvados d'auge, rhum) et (iii) distillation par batch dans une colonne multiétagée (eaux-de-vie de fruits). La méthode préférée dépend des qualités organoleptiques désirées. Par exemple, des whiskies single malt corsés sont produits par batch dans des alambics traditionnels, tandis que des whiskies de grain plus légers sont produits dans des colonnes de distillation à étapes multiples ([Gaiser et al., 2002](#)). Selon [Ferrari et al. \(2004\)](#), le comportement des composés volatils est différent pendant la distillation dans les alambics et les colonnes de rectification. En effet, contrairement aux esters, il a été observé que de plus grandes quantités d'alcools étaient récupérées dans le distillat en distillation continue que dans le procédé par distillation simple discontinu. Cette étude s'est concentrée sur le comportement des composés volatils lors de la distillation discontinu simple. Cette méthode est généralement utilisée dans un alambic traditionnel de cuivre, appelé « charentais alambique » ([figure 1](#)) ([Cantagrel, 1989](#) ; [Cantagrel et Galy, 2003](#) ; [Decloux et Joulia, 2009](#) ; [Awad et al., 2017](#)).

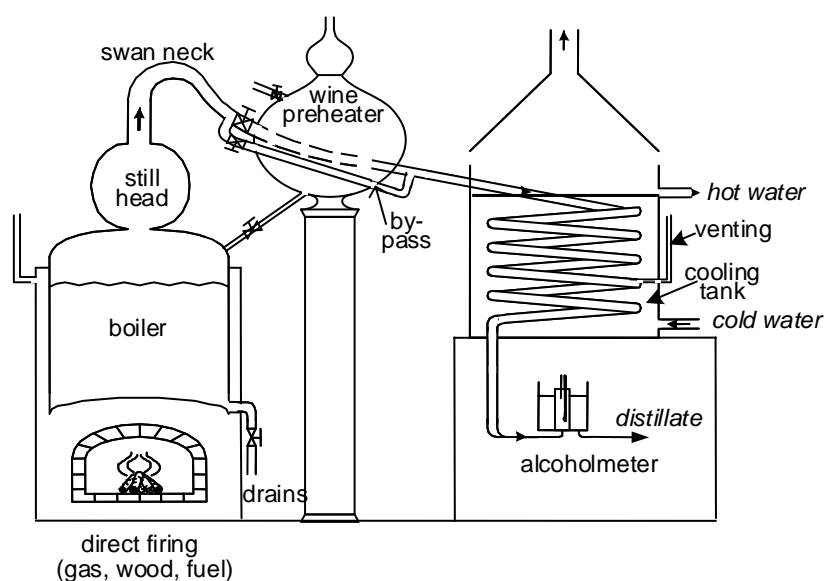


Figure 1 - Schéma d'un alambic traditionnel charentais

La distillation se fait en deux cycles successifs. Au cours du premier cycle, appelé « distillation du vin », le vin est introduit dans la chaudière. Une petite fraction initiale de distillat (« têtes ») est séparée. La distillation se poursuit ensuite jusqu'à ce que le TAV du distillat atteigne environ 2 %vol. Cette deuxième

fraction constitue le brouillis, avec un TAV compris entre 27 et 30 %vol. Le deuxième cycle est la distillation du brouillis. Par analogie avec la distillation du vin, la première fraction de distillat (« têtes ») ayant la plus forte concentration d'éthanol est séparée. Le « cœur » est recueilli et séparé lorsque la concentration en éthanol du distillat atteint environ 60 %vol. La concentration moyenne en éthanol du cœur doit être inférieure à 72,4 %vol pour le cognac (BO Agri, 2015). Les deux dernières fractions sont les « secondes » et les « queues ». Le cœur constitue l'eau-de-vie nouvelle placée dans un tonneau de chêne pour le vieillissement. Toutes les autres fractions de distillat sont recyclées dans le procédé. Plusieurs méthodes existent mais les têtes et les queues sont généralement recyclées dans le vin et les secondes dans le brouillis. Lorsque le brûleur à gaz est éteint, une petite fraction de distillat, appelée « petites eaux », est envoyée directement dans les résidus de distillation.

Malgré sa longue histoire, la distillation en discontinu est encore mal comprise. Afin d'acquérir des connaissances sur le comportement des composés volatils, le Comité National Interprofessionnel du Cognac (BNIC) a mené des recherches expérimentales en 1989. Les deux distillations (vin et brouillis) ont été échantillonnées dans une distillerie en exploitation. Cinquante-sept composés volatils ont été analysés et trente-neuf profils de concentration dans le distillat ont été établis en fonction de la diminution du TAV et classés en différents types (Cantagrel, 1989), comme le montrent la **figure 2** et le **tableau 1**.

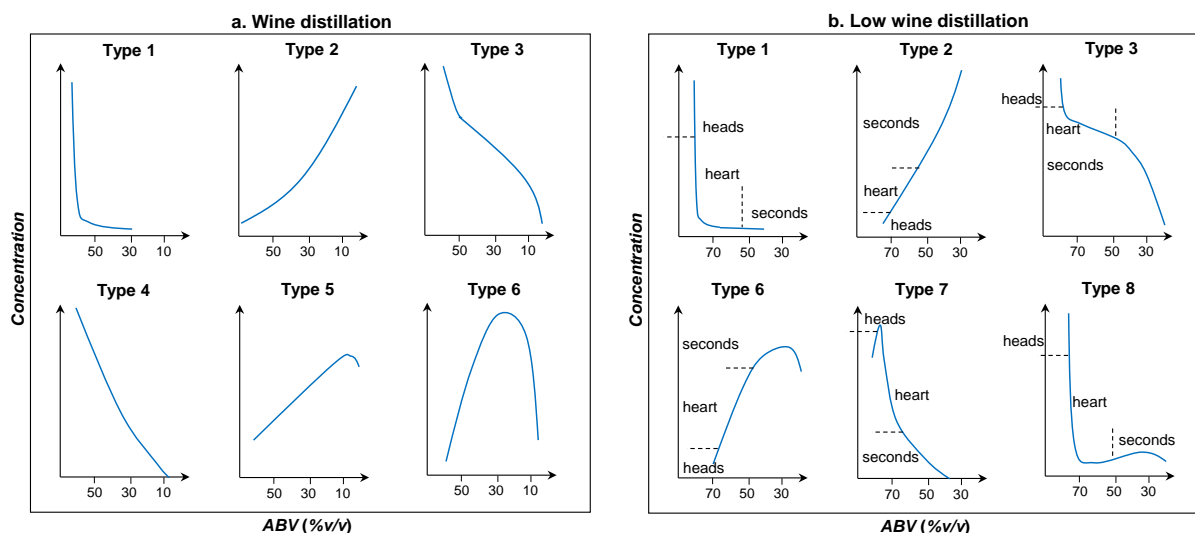


Figure 2 - Classification des composés volatils dans les deux chauffeuses selon Cantagrel (1989)

Tableau 1 - Classification des composés d'arômes dans les deux chauffeuses (Cantagrel, 1989)

Type	Classification of compounds during the wine distillation
1	acetaldehyde, diethoxy-1 1 ethane, diethoxy-1 1 methyl-2 propane, ethyl acetate, ethyl propionate ethyl butyrate, ethyl caproate, ethyl caprylate, ethyl caprate, ethyl laurate, ethyl myristate ethyl palmitate, ethyl stearate, ethyl oleate, ethyl linoleate, isoamyl acetate, isoamyl caprate.
2	furfural
3	methanol
4	1-propanol, 2-methyl-1-propanol, 1-butanol, 2-methyl-1-butanol, 3-methyl-1-butanol, phenylethyl acetate.
5	2-phenylethanol
6	ethyl lactate, ethyl succinate
Type	Classification of compounds during the brouillis distillation
1	acetaldehyde, diethoxy-1 1 ethane, diethoxy-1 1 methyl-2 propane, ethyl acetate, ethyl propionate ethyl butyrate, hexyl acetate, ethyl caproate, ethyl laurate, ethyl myristate ethyl palmitate, isobutyl caprate, isoamyl acetate, isoamyl caprate, isoamyl caprylate, isoamyl caprylate, isoamyle myristate.
2	2-phenylethanol
3	methanol
6	furfural, phenylethyl acetate, ethyl lactate, ethyl succinate, caprylic acid, capric acid, lauric acid.
7	1-propanol, 2-methyl-1-propanol, 1-butanol, 2-methyl-1-butanol, 3-methyl-1-butanol, ethyl stearate, ethyl oleate, ethyl linoleate.
8	ethyl caprylate, ethyl caprate.

Les types 1, 2, 3 et 6 étaient présents dans les distillations de vin et brouillis, tandis que les types 4 et 5 étaient spécifiques à la distillation du vin et les types 7 et 8 à la distillation du brouillis. Les types 1, 7 et 8 étaient représentatifs des composés hautement volatils qui se concentrent dans les premiers distillats. Les types 3 et 4 étaient présents dans toutes les fractions de distillat. Les types 2, 5 et 6 correspondaient à de faibles composés volatils, qui augmentaient en concentration avec une diminution de la teneur en alcool. Malheureusement, ni la composition des liquides introduits dans la chaudière (TAV, concentrations de composés volatils), ni les paramètres de distillation (profil de puissance de chauffage, volumes, critères de coupe), ou les concentrations des composés volatils dans les distillats ont été rapportés dans cette étude.

Plus récemment :

- [Lukić et al. \(2011\)](#) ont étudié la distribution de 155 composés volatils parmi les différentes coupes (têtes, cœur 1 à cœur 3 et queues) lors de la distillation de vins de Muscat, dans un alambic traditionnel de 120 L, chauffé à feu ouvert direct. Ils ont souligné l'importance des critères de coupure de distillation sur la composition du cœur et le recyclage de la fraction de queues dans la distillation suivante, afin d'enrichir le liquide à distiller dans les monoterpènes et les norisoprénoïdes C13 responsables des arômes variétaux.
- [Spaho et al. \(2013\)](#) ont étudié l'impact de la concentration en éthanol de la coupe entre le cœur et les secondes sur la distribution de quelques alcools supérieurs et esters, ainsi que les caractéristiques organoleptiques du cœur de l'eau-de-vie de fruits provenant de trois variétés de prunes, utilisant un alambic en cuivre traditionnel de 10 L chauffé à feu nu.
- [Silva et al. \(2013\)](#) ont étudié l'impact des distillations discontinues successives d'alcool de canne à sucre, à l'aide d'un alambic en cuivre de 12 L, pour améliorer la qualité du produit afin de respecter les normes nationales et internationales.
- [Balcerek et al. \(2017\)](#) ont étudié l'influence sur l'eau-de-vie de prune de la méthode de distillation en discontinu (distillation initiale dans un alambic en cuivre de 35 L chauffé en double enveloppe à la vapeur, suivie d'une deuxième distillation dans une colonne ou d'une seule distillation dans une colonne) et la concentration en éthanol du cœur sur sa composition en composés volatils, ses caractéristiques organoleptiques et les concentrations de composés volatils nocifs pour la santé humaine (comme le méthanol, l'acide cyanhydrique et le carbamate d'éthyle).
- [Awad et al. \(2017\)](#) ont caractérisé les composés volatils produits par des réactions chimiques lors de la distillation en discontinu de Cognac dans un alambic industriel (25 hL), en utilisant un vin et les brouillis issus de sa distillation. L'échantillonnage et l'analyse du vin initial, du brouillis, de toutes les fractions de distillat et des résidus, ainsi que la mesure de tous les volumes, ont fourni les données permettant d'établir les bilans massiques. Ils ont identifié plusieurs types de composés volatils qui ont augmenté considérablement en quantité pendant la distillation. La distillation du vin est celle qui génère la formation de composés volatils.

Parallèlement à cette approche expérimentale, de nombreux chercheurs ont utilisé la simulation pour explorer le comportement des composés volatils et l'influence des paramètres de fonctionnement sur la distillation. De nombreuses études ont été publiées sur la distillation continue dans des colonnes multiétagées ([Gaiser et al., 2002](#) ; [Batista et Meirelles, 2011](#) ; [Batista et al., 2011](#) ; [Valderrama et al., 2012a et 2012b](#) ; [Esteban-Decloux et al., 2014](#)), la distillation en discontinu dans des colonnes multiétagées ([Osorio et al., 2004](#) ; [Osorio et al., 2005](#) ; [Esteban-Decloux et al., 2014](#)) ou l'alambic discontinu ty charentais ([Scanavini et al., 2010](#) ; [Sacher et al., 2013](#)).

Pour la distillation en discontinu dans des alambics, [Scanavini et al. \(2010\)](#) et [Sacher et al. \(2013\)](#) ont mis au point des modèles qui doivent être modifiés par calcul pour être adaptés à d'autres unités de distillation. [Scanavini et al. \(2010\)](#) ont comparé les données simulées à deux distillations expérimentales à l'échelle du laboratoire (8 L) chauffé à feu nu d'une solution modèle de sept composés volatils. Une bonne concordance entre les données expérimentales et les données simulées a été observée pour le profil de concentration en éthanol, la température dans la chaudière et les composés volatils dans le cœur. La mise au point du modèle de [Sacher et al. \(2013\)](#) a été effectuée à l'aide d'une distillation dans un alambic en cuivre au laboratoire (2 L) chauffé par une résistance électrique et avec une solution à 17,9 %vol issue d'un distillat de poire. Ils ont comparé leurs résultats avec la quantification de 15 composés volatils. Une bonne corrélation a été observée entre les données expérimentales et simulées

pour chaque fraction de distillat (têtes, cœur, secondes, queues). Au cours du temps, les profils de concentration de la plupart des composés volatils étaient conformes à ceux publiés par [Cantagrel \(1989\)](#). La seule exception était le 2-phenylethanol, car le modèle utilisé pour estimer les données d'équilibre vapeur-liquide (UNIFAC Dortmund 1993, une méthode prédictive développée par [Gmehling et Schiller \(1993\)](#) pour l'estimation des propriétés thermodynamiques) n'était pas adapté à ce type de composé en solution hydroalcoolique. En fait, lorsque les données prévues par ce modèle UNIFAC ont été comparées aux résultats expérimentaux publiés par [Athès et al. \(2008\)](#), la volatilité prévue avait été surestimée et, par conséquent, la concentration prévue dans le cœur.

Une bonne connaissance des équilibres liquide/vapeur est indispensable pour simuler un processus de distillation ([Valderrama et al., 2012b](#) ; [Puentes et al., 2018a](#)). [Puentes et al. \(2018b\)](#) ont effectué une revue bibliographique, recueillant toutes les données disponibles sur l'équilibre liquide-vapeur des composés volatils dans des solutions hydroalcooliques, couvrant quarante-quatre composés volatils appartenant à plusieurs familles chimiques (12 alcools, 12 esters, neuf acides carboxyliques, un acétal, sept composés carbonylés, un furane et deux terpènes). Le modèle « Non Random Two Liquids » (NRTL) développé par [Renon et Prausnitz \(1968\)](#) a été choisi pour représenter la non-idéalité de la solution, tel que recommandé par [Batista et Meirelles \(2011\)](#) et [Valderrama et al., \(2012a\)](#). Pour les simulations, les interactions entre les composés volatils et le solvant (éthanol-eau) ont été prises en compte, tandis que celles entre les composés volatils ont été ignorées, en raison de leurs faibles concentrations. Ces données ont servi à classer les composés volatils en trois groupes principaux, selon leur volatilité relative par rapport à l'éthanol et à l'eau, pour toute la gamme des concentrations en éthanol : (i) léger (plus volatil que l'éthanol), (ii) intermédiaire (moins volatil que l'éthanol, mais plus volatil que l'eau) et (iii) lourd (moins volatil que l'eau).

Le présent travail s'est concentré sur le comportement des composés volatils lors de la distillation en discontinu avec du vin ou des brouillis dans des alambics charentais traditionnels en cuivre, chauffés à feu nu, à l'échelle du laboratoire (600 L) et industrielle (2 500 L). Le logiciel BatchColumn (ProSim®) configuré avec l'ensemble de paramètres d'interaction déterminés par [Puentes et al. \(2018b\)](#) a été utilisé pour évaluer le potentiel du logiciel commercial à représenter des données expérimentales de distillation.

Matériels et Méthodes

Distillation

Une expérience a été menée avec un alambic de cuivre de 600 L, chauffé à feu nu, composé d'une chaudière, d'un chauffe-vin et d'un condenseur-réfrigérant sous forme de serpentin (figure 1). L'installation comprenait plusieurs sondes de température (capteurs PT 100), un débitmètre Coriolis (Emerson, micro motion® F-Serie 050) et un enregistrement de données à l'aide du logiciel InTouch 2014 R2, développé par Wonderware®. Le débitmètre Coriolis, situé entre le porte alcoomètre et les réservoirs de stockage, permettait de mesurer en continu la masse volumique du distillat, le débit volumique et la température. Les données en ligne ont été enregistrées toutes les minutes, sauf pour le débit volumique, où les valeurs enregistrées étaient la moyenne des 60 secondes précédentes. Le brouillis a été introduit dans la chaudière. La puissance de chauffage a été fixée par la pression de gaz : 815 mbar pour atteindre le point d'ébullition, 115 mbar pendant la production des têtes, puis 195 mbar pour le cœur, secondes, et queues. Les coupes de distillation ont été déterminées par la concentration en éthanol indiquée par l'alcoomètre. Quatre fractions de distillat ont été recueillies : têtes, cœur, secondes et queues. Les têtes n'ont pas traversé le débitmètre Coriolis pour éviter l'encrassement, donc aucune donnée n'a été enregistrée. Le volume et la température de chaque fraction ont été mesurés. Le volume du résidu a été déduit du bilan massique, comme indiqué ci-dessous. A la fin de la distillation, lorsque le gaz a été coupé, la fraction des petites eaux est passée directement dans le réservoir des résidus et n'a pas été recueillie.

Les données expérimentales obtenues dans une étude précédente par [Awad et al. \(2017\)](#) ont été utilisées pour évaluer le potentiel du logiciel de simulation à représenter les données expérimentales obtenues à l'aide d'un alambic de cuivre de taille standard (25 hL), la capacité maximale autorisée pour la distillation du cognac ([BO Agri, 2015](#)). Des données supplémentaires mesurées (mais non publiées)

par ces auteurs (pression du gaz, force du distillat et débit) ont également été utilisées à des fins de comparaison. La masse volumique, la température et le débit volumique du distillat ont été mesurés au moyen d'un débitmètre Coriolis (Endress Hauser® LPG). Ces valeurs ainsi que la pression du gaz ont été enregistrées toutes les 10 secondes.

Echantillonnage

Dans la première expérience (distillation dans un alambic de cuivre de 600 L) le brouillis a été introduit dans la chaudière et chaque fraction (têtes, cœur, secondes et queues) ainsi que le résidu ont été échantillonnés pour quantifier les composés volatils. De plus, pour obtenir des renseignements sur le comportement des composés volatils, des échantillons de distillat (1,4 L) ont été prélevés lors du coulage du cœur (cinq échantillons) et des secondes (quatre échantillons) après 30 minutes de coulage de chaque fraction, puis toutes les heures. Au total, 15 échantillons ont été prélevés.

Détermination des teneurs en éthanol et bilan matière éthanol-eau

Des échantillons de distillation à faible teneur en cuivre de 600 L ont été analysés par le laboratoire de l'Union Nationale du Groupement des Distilleries Agricoles (UNGDA) (Malakoff, France). La concentration en éthanol (TAV) des échantillons (brouillis, distillats et résidus) a été déterminée à partir de la mesure de la masse volumique à 20 °C, à l'aide d'un densitomètre électronique Anton Paar® DMA 500. Ces solutions ont été considérées comme un système hydroalcoolique binaire, composé d'eau, d'éthanol et de composés volatils fortement dilués. L'erreur générée par cette hypothèse sur l'estimation du TAV variait entre 0,5 % et 1 % (Puentes et al., 2018a). Les concentrations massiques d'éthanol (X_{m_eth} , g d'éthanol/g de solution) ont été déduites de ces données.

Le volume, la température et la concentration en éthanol de chaque fraction de distillat (tête, cœur, seconde et queue) ont été mesurés dans les réservoirs. Pour estimer la masse de chaque fraction, il a été nécessaire de calculer la masse volumique de la solution à la température mesurée. Une macro Excel éditée avec Visual Basic a été développée en utilisant l'équation des tables alcoométriques internationales (Journal Officiel, 1976).

L'un des objectifs de cette étude était d'évaluer le potentiel de l'outil de simulation à représenter des données expérimentales. Pour ce faire, il a d'abord été nécessaire de vérifier la cohérence des données expérimentales, à la fois hors ligne (à partir des TAV des échantillons prélevés ponctuellement et des réservoirs) et en ligne (à partir des enregistrements du débitmètre Coriolis). Les données hors ligne ont été évaluées par un bilan de masse éthanol/eau, puis comparées aux bilans de masse en ligne. Comme la fraction des petites eaux n'a pas été recueillie ni prise en compte dans l'échantillon de résidu, sa concentration en éthanol a été déduite des dernières gouttelettes de distillat et du résidu.

Pour chaque fraction (j), la masse totale de distillat (m_j , kg de solution) et la masse d'éthanol ($m_{éth_j}$, kg d'éthanol) ont été déterminées en utilisant le volume (V, L de solution), la densité (ρ , kg/L de solution) et la concentration en masse d'éthanol (X_{m_eth} , g d'éthanol/g de solution) dans les divers réservoirs, plus les échantillons analysés à l'UNGDA, selon les équations 1 et 2.

$$m_j = V_{tank_j} \times \rho_{tank_j} + \sum_{k=1}^{nb\ of\ samples} V_k \times \rho_k \quad [1]$$

$$m_{eth_j} = V_{tank_j} \times \rho_{tank_j} \times X_{m_eth_tank_j} + \sum_{k=1}^{nb\ of\ samples} V_k \times \rho_k \times X_{m_eth_k} \quad [2]$$

Puis, pour chaque fraction (cœur, secondes et queue), selon les équations 3 et 4, les bilans de masse éthanol/eau ont été déterminés à partir de données enregistrées en ligne [débit volumique (FT, solution L/h), masse volumique (ρ , solution kg/L), température (T, °C) et temps] et la concentration massique en éthanol calculée (X_{m_eth} , g d'éthanol/g de solution) à partir de la masse volumique et de la température, comme expliqué précédemment.

$$m_j = \sum_{k=1}^{\text{length of time (min)}} FT_k / 60 \times \rho_k \quad [3]$$

$$m_{eth,j} = \sum_{k=1}^{\text{length of time (min)}} FT_k / 60 \times \rho_k \times X_{m,ethanol,k} \quad [4]$$

Analyse des composés volatils

Les composés volatils ont été analysés par l'UNGDA à l'aide des méthodes indiquées dans Puentes et al. (1018a). Soixante-neuf composés volatils ont été quantifiés (16 alcools, 20 esters, 19 carboxyliques, six terpènes, deux lactones, deux furanes, deux acétals, un composé carbonyle et un norisoprénolide). En raison de la grande gamme de concentrations en éthanol parmi les échantillons, ils ont été classés en deux groupes : (i), le TAV a été ajusté à 40 %vol pour les échantillons de brouillis, têtes, de cœur et secondes et (ii) le TAV a été ajusté à 12 %vol pour les échantillons de queues, petites-eaux et résidu. Cette standardisation de la concentration en éthanol avec de l'eau désionisée ou de l'alcool anhydre a réduit les effets de matrice sur la quantification des composés volatils. Compte tenu de la variété des composés volatils à analyser (famille chimique et concentration), trois méthodes différentes ont été mises en œuvre. Pour les composés volatils présents à des concentrations élevées, l'injection directe dans le chromatographe en phase gazeuse était efficace. Toutefois, pour les composés volatils à faibles concentrations (0,1 à 0,9 mg/L), une extraction liquide-liquide à l'aide d'un solvant organique était nécessaire avant l'injection. Enfin, pour les composés à très faible volatilité, tels que les acides carboxyliques, pour lesquels la chromatographie en phase gazeuse n'est pas une technique appropriée, une étape de prétraitement de la dérivation a été nécessaire pour les convertir en esters benzyles.

De même, les données hors ligne ont été évaluées au moyen d'un bilan massique pour chaque composé volatil analysé. Pour chaque fraction j , la fraction massique de chaque composé volatil i ($X_{m,i/j}$) a été calculée à l'aide de l'équation 5, en utilisant la concentration (mg/L) déterminée par le laboratoire de l'UNGDA et la masse volumique calculée de la solution (kg/L).

$$X_{m,i/j} \left(\frac{g}{g} \right) = \frac{\text{concentration}}{\text{density}} \times 10^{-6} \quad [5]$$

Puis, la masse des composés volatils i dans la fraction j a été déduite de la fraction de masse ($X_{m,i/j}$) et de la masse totale de la fraction (m_j). Comme précédemment, pour les fractions où plusieurs échantillons ont été prélevés pendant la distillation (cœur et secondes), la masse de composés volatils i en fraction j a été calculée à l'aide de l'équation 6.

$$m_{i/j} = X_{m,i/tank-j} \times m_{tank-j} + \sum_{k=1}^{\text{nb of samples}} X_{m,i/k} \times m_k \quad [6]$$

Création du module de simulation avec BatchColumn de ProSim

Le logiciel BatchColumn (ProSim®) a été utilisé pour simuler l'unité de distillation expérimentale. Cet outil de simulation comprend un modèle dynamique rigoureux pour la conception et l'analyse des procédés de distillation en discontinu. Parmi les composés volatils quantifiés, 36 étaient déjà présents dans la base de données ProSim Simulis. En ce qui concerne la modélisation thermodynamique, la phase de vapeur a été représentée par la loi du gaz idéale. Dans le cas des acides carboxyliques, capables de former des dimères grâce à de fortes liaisons hydrogène, ceci a été combiné avec un modèle d'association (Detcheberry et al., 2016). La non-idéalité de la phase liquide a été représentée avec le modèle NRTL, en utilisant les paramètres d'interaction estimés par Puentes et al. (2018b). Les paramètres d'interaction pour quatre alcools supplémentaires (1-octanol, 1-décanol, 1-dodécanol et 1-tétradécanol) ont été dérivés des prédictions du modèle UNIFAC Dortmund (1993).

Le module de simulation (figure 3) a été conçu avec cinq plateaux (refroidisseur, trois plateaux intermédiaires et chaudière) pour tenir compte du reflux interne dû aux pertes de chaleur à travers le chapiteau. Néanmoins, pour minimiser l'échange à travers les trois plateaux intermédiaires, de très petites charges de liquide ont été envisagées (0,1 kg chacune). Une efficacité de 0,9 a été prise pour la chaudière et de 0,63 pour les plateaux intermédiaires. Ces valeurs ont été choisies *a priori* pour

représenter le débit massique et la concentration en TAV du distillat au cours du temps. La pression de l'installation a été réglée à l'atmosphère normale sans perte de pression. Quatre réservoirs ont été raccordés à la sortie du refroidisseur pour recueillir les fractions de distillat (têtes, cœur, secondes et queues).

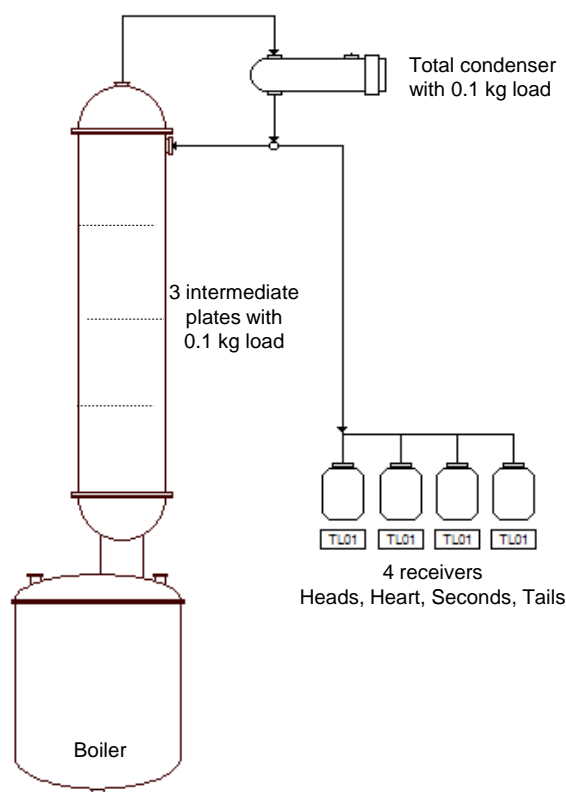


Figure 3 - Représentation du module de simulation discontinue BatchColumn

La masse initiale, la composition et la température de la charge dans la chaudière ont été tirées de données expérimentales. La simulation a été développée en cinq étapes : chauffage du vin bas au point d'ébullition, suivi de la séparation du distillat en quatre fractions (têtes, cœur, secondes et queues). La durée de chaque étape était équivalente à la valeur expérimentale correspondante. Au cours du processus de distillation, deux paramètres réglables étaient la puissance de chauffage (Q_b) et le niveau de reflux interne (R). Pour la première étape, la puissance de chauffage a été estimée en utilisant la masse de liquide introduite dans la chaudière, sa chaleur spécifique (dépendant de la concentration d'éthanol), la différence de température entre la valeur initiale et le point d'ébullition (dépendant également de la concentration d'éthanol) et la durée de cette étape. Puis, la puissance de chauffage et le rapport de reflux ont été ajustés pour obtenir un bon accord avec le débit massique expérimental et les concentrations d'éthanol au fil du temps.

Résultats et discussion

Pour l'expérience avec l'alambic de 600 L, un bilan global éthanol/eau a été calculé à l'aide des données expérimentales hors ligne, et sa cohérence a été évaluée. Ensuite, pour chaque fraction de distillat (sauf les têtes), la masse et la concentration d'éthanol dans les données en ligne ont été comparées aux données hors ligne pour vérifier leur cohérence. Le bilan massique a été calculé pour chaque composé volatil i et son profil de concentration au cours de la distillation a été comparé aux données déclarées par [Cantagrel \(1989\)](#). Les données simulées (débit massique, TAV, profils de concentration et distributions de composés volatils) ont été comparées aux données expérimentales. Enfin, la distribution expérimentale des composés volatils obtenue lors de la distillation du vin et du brouillis dans l'alambic de 25 hL a été comparée à la simulation.

Bilans matières global et sur l'éthanol

La concentration en éthanol, ainsi que le volume et la température de chaque fraction de distillat, ont été utilisés pour calculer les bilans massiques total et éthanol/eau (**tableau 2**). La concentration en éthanol de la fraction des petites eaux, qui n'a pas été recueillie, a été calculée à partir de la dernière concentration d'éthanol mesurée dans les résidus (5,9 %vol), de la concentration moyenne en éthanol du résidu (0,07 %vol) et de la volatilité de l'éthanol à cette concentration. La concentration en éthanol était de 3,33 %vol ce qui correspond à une fraction massique d'éthanol de 0,026 (g/g). Pour obtenir un équilibre cohérent, le volume de brouillis a dû être augmenté de 600 L à 609 L, une variation dans la plage de précision du volume introduit dans la chaudière.

Tableau 2 - Bilan hors ligne sur l'éthanol de la distillation du brouillis dans alambic de 600 L

Produits	$X_{m\text{-moyen}}$	m (kg)	m_{eth} (kg)
Brouillis (B)	0,2574	584,7	150,5
Têtes (T)	0,7025	3,5	2,4
Cœur (C)	0,6481	181,1	117,4
Secondes (S)	0,3143	92,4	29,0
Queues (Q)	0,0681	20,7	1,4
Petites eaux (PE)	0,0257	4,5	0,1
$D=\sum \text{distillats}$	0,4977	302,2	150,4
Résidu (R)	0,0005	282,6	0,2
D+R		584,8	150,5
B-(D+R)		0,0	0,0

La concentration en éthanol mesurée dans les échantillons prélevés pendant la distillation (cœur et secondes) a été comparée aux valeurs moyennes des données en ligne. Les petites différences obtenues (**tableau 3**) suggèrent que la concentration en éthanol estimée à partir de la mesure de la masse volumique et de la température du débitmètre Coriolis était fiable. En effet, pour les huit premières comparaisons, la différence maximale n'a pas dépassé 1 %. Toutefois, il convient de souligner que le débitmètre Coriolis peut être moins précis à de faibles concentrations en éthanol, comme le montre la différence de 5,12 % dans la dernière comparaison.

Tableau 3 - Comparaison des fractions massiques en éthanol mesurées et obtenues à partir des enregistrements

t (min)	$X_{m\text{-mesurée}}$	$X_{m\text{-calculée}}$	Ecart (%)
153-156	0,7086	0,7092	0,08
213-216	0,6915	0,6923	0,12
273-276	0,6652	0,6675	0,34
333-336	0,6339	0,6341	0,04
393-396	0,5863	0,5868	0,09
490-443	0,4709	0,437	0,59
550-554	0,3708	0,3720	0,32
610-614	0,2642	0,2616	0,99
670-674	0,1525	0,1603	5,12

La concentration en éthanol, la masse totale et la masse d'éthanol ont été calculées à partir de données hors ligne et en ligne pour chaque fraction de distillat, sauf les têtes et les petites eaux, qui n'ont pas traversé le débitmètre Coriolis. Les différences sont présentées dans le **tableau 4**. Pour la fraction de cœur, les masses de distillat et d'éthanol étaient plus faibles en ligne que hors ligne, tandis que la différence de fraction de masse d'éthanol était la plus faible (0,46 %). Les différences de masse peuvent être causées par une valeur de débit sous-estimée. Pour les secondes, les masses étaient également plus faibles en ligne que hors ligne, mais dans une moindre mesure. En revanche, les masses des

queues en ligne et hors ligne étaient similaires, tandis que la différence de concentration d'éthanol était la plus élevée (6,85 %). Néanmoins, la similitude de ces résultats suggère que les données enregistrées par le débitmètre Coriolis étaient globalement cohérentes et pouvaient être utilisées ultérieurement pour ajuster la simulation.

Tableau 4 - Comparaison des bilans établis avec des mesures hors lignes et en ligne

Product	X _m (g _{ethanol} /g _{solution})			m (kg)			m _{ethanol} (kg)		
	Hors ligne	En ligne	Difference (%)	Hors ligne	En ligne	Difference (%)	Hors ligne	En ligne	Difference (%)
coeur (Ht)	0,648	0,645	0,46	181,07	173,26	4,51	117,36	112,24	4,56
secondes (S)	0,314	0,320	1,87	92,40	90,37	2,25	29,04	28,91	0,45
queues (T)	0,068	0,073	6,85	20,73	20,35	1,87	1,41	1,49	5,40

Bilans massiques des composés volatils

Parmi les 69 composés volatils analysés dans le brouillis, seulement 45 (9 alcools, un composé carbonyle, un furane, un acétal, 18 esters, trois terpènes et 12 acides carboxyliques) étaient au-dessus de leurs limites de quantification. Le bilan massique total de chaque composé a été établi en comparant la masse contenue dans la chaudière (E) et la somme des masses dans le distillat et les fractions résiduelles (S). Ces rapports (S/E) sont présentés dans le [tableau 5](#) avec des composés volatils préalablement analysés par [Cantagrel \(1989\)](#) indiqués par une étoile (6 alcools, un composé carbonyle, un furane, un acétal, 16 esters et trois acides carboxyliques).

Tableau 5 - Résultats bilan matière des composés volatils dosés par UNGDA [S/E]

	S/E		S/E		S/E
methanol*	0,98	Ethyl acetate*	1,07	Acetaldehyde *	0,80
1-propanol*	0,97	Ethyl lactate *	0,97	Furfural*	0,96
2-methyl-1-propanol*	0,99	Ethyl caproate (hexanoate)*	1,09	Acetal	0,78
2-methyl-1-butanol*	1,02	Ethyl caprylate (octanoate)	1,14	Linalol	0,69
3-methyl-1-butanol*	1,02	Ethyl caprate (decanoate)	1,30	α-terpineol	0,87
1-hexanol	1,07	Diethyl succinate*	0,87	(E)-nerolidol	1,53
cis-3-hexenol	1,24	Isoamyl acetate	1,09		
2-phenylethanol*	0,60	Ethyl butyrate	1,19	methanoic acid	1,30
1-octanol	0,35	Hexyl acetate	1,12	acetic acid	0,74
1-decanol	0,34	Isoamyl caprylate*	1,37	isobutanoic acid	0,78
1-dodecanol	0,34	2-phenylethyl caprylate*	0,70	3-methylbutyric acid	0,88
1-tetradecanol	1,20	Ethyl laurate *	1,50	n-hexanoic acid	0,80
		Isoamyl laurate	2,45	n-octanoic acid*	0,81
		Ethyl myristate*	1,86	Capric acid	0,83
		Ethyl palmitate*	2,19	Lauric acid	0,98
		Ethyl stearate	2,25	Myristic acid	0,92
		Ethyl oleate	1,91	Palmitic acid	0,87
		Ethyl linoleate*	2,27	2-methylbutyric acid	0,84

* composés suivis par le BNIC ([Cantagrel et al., 1989](#))

Comme plusieurs auteurs l'ont observé précédemment ([Sacher et al., 2013](#) ; [Awad et al., 2017](#)), le rapport de bilan massique des alcools, qui sont à des concentrations élevées, est proche de 1. Cependant, pour de nombreux composés volatils présents à de faibles concentrations, la somme de sorties (S) était souvent inférieure à la quantité initiale (E). Cela peut être dû à des problèmes analytiques, à la volatilisation du composé à la sortie du serpentin de refroidissement ou à des réactions chimiques. Au contraire, un rapport supérieur à 1 (S/E > 1) indique soit la formation de composés volatils

pendant la distillation, soit des problèmes analytiques. Malgré ces différences, les 45 composés volatils ont été pris en compte dans le reste de l'étude.

Etude des profils de concentration au cours de la distillation

Les concentrations des 45 composés volatils ont été tracées en fonction de la diminution du TAV du distillat et classées selon la [figure 2](#). Le [tableau 6](#) compare cette classification à celle proposée par [Cantagrel \(1989\)](#).

Tableau 6 - Classification des données expérimentales et comparaison avec Cantagrel (1989)

Type 1	Type 2	Type 7
Acetaldehyde*	Formic acid°	1-propanol*
1,1-diethoxy-ethane*	Acetic acid°	2-methyl-1-propanol*
Ethyl acetate*	Lactic acid°	2-methyl-1-butanol*
Ethyl butanoate*	Type 3	3-methyl-1-butanol*
Ethyl caproate*	Methanol*	1-hexanol°
Ethyl laurate*		(Z)-3-hexenol°
Ethyl myristate*	Type 6	1-tetradecanol°
Ethyl palmitate*	Caprylic acid*	(E)-nerolidol°
Isoamyl acetate*	Capric acid*	α -terpineol°
Isoamyl caprylate*	Lauric acid*	
Hexyl acetate*	Ethyl lactate*	Not well represented
Ethyl caprylate ^{xx}	Furfural*	Linalool°
Ethyl caprate ^{xx}	Diethyl succinate*	Myristic acid°
Ethyl stearate ^{xx}	2-phenylethanol ^{xx}	Palmitic acid°
Ethyl oleate ^{xx}	Isobutanoic acid°	2-phenylethyl caprylate°
Ethyl linoleate ^{xx}	2-methylbutanoic acid°	
Isoamyl laurate°	Isovaleric acid°	
	Caproic acid°	

[* Similar, ^{xx} different, and ° not analysed by Cantagrel (1989)]

Parmi les 45 composés volatils, seulement 28 ont été quantifiés dans les deux études et 22 présentaient une classification semblable. Dans [Cantagrel \(1989\)](#), le caprylate d'éthyle et le caprate d'éthyle ont été classés en type 8, alors que dans cette étude, ils ont été considérés comme de type 1 ([tableau 6](#); [figure 4a et b](#)). Cependant, les profils des types 1 et 8 sont similaires et cette modification peut s'expliquer par une légère modification du procédé de distillation. En effet, dans le passé, des résidus de levure (lies) contenant du caprylate d'éthyle et du caprate d'éthyle étaient introduits dans la chaudière juste après la fin du coulage du cœur, alors que ces lies ne sont plus distillées avec le brouillis mais mélangées dans le vin. Le stéarate d'éthyle, l'oléate d'éthyle et le linoléate d'éthyle ont été classés en type 1 au lieu du type 7 ([fig.4c,4d,4e](#)), et le 2-phényléthanol a été classé en type 6 au lieu du type 2 ([figure 4f](#)). Toutefois, dans chaque cas, il convient de souligner que la forme des deux profils de concentration est comparable. Parmi les autres composés non pris en considération par [Cantagrel \(1989\)](#), le linalool, l'acide myristique, l'acide palmitique et le caprylate de 2-phényléthyle ne sont pas pris en considération, car leurs profils de concentration n'ont pas été correctement représentés, ce qui peut refléter des problèmes analytiques.

Par contre, ces résultats sont similaires à la classification des composés volatils en trois groupes (légers, intermédiaires et lourds) proposée par [Puentes et al. \(2018a\)](#), dans les faibles concentrations d'éthanol dans la phase liquide (30 %vol). Comme le montre le [tableau 7](#), les classifications des 24 composés volatils examinés dans les deux études étaient cohérents : toutes les espèces de type 1 et 7 ont été classées comme composés légers, les types 3 et 6 comme composés intermédiaires et les types 2 comme composés lourds.

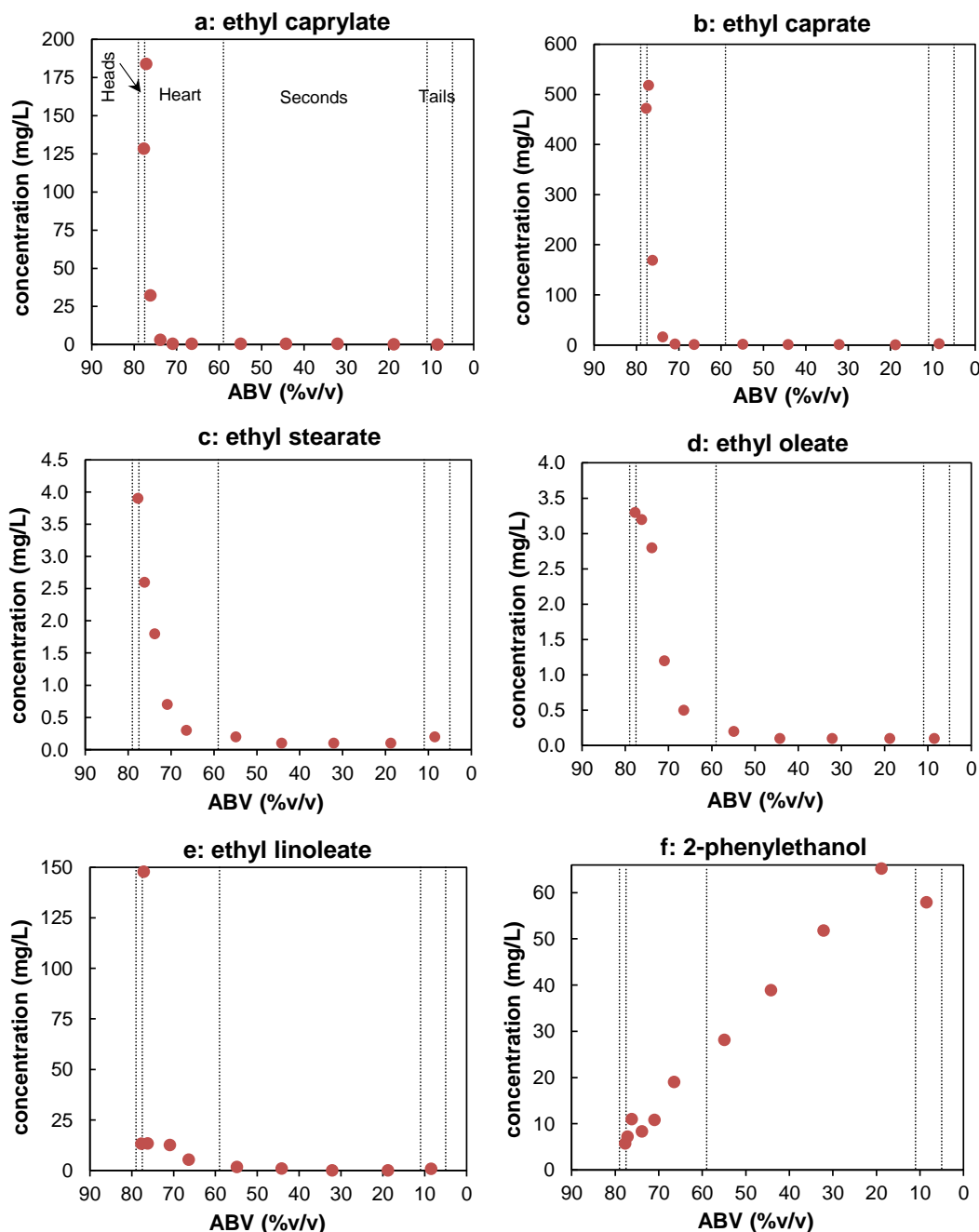


Figure 4 : Composés dont le profil de concentration est différent de celui proposé par Cantagrel (1989)

Tableau 7 - Comparaison avec la classification de Puentes et al. (2018a)

Légers		Intermédiaires		Lourds
Type 1	Type 7	Type 3	Type 6	Type 2
Acetaldehyde	1-propanol	Methanol	Caprylic acid	Formic acid
Ethyl acetate	2-methyl-1-propanol		Ethyl lactate	Acetic acid
Ethyl butanoate	2-methyl-1-butanol		2-phenylethanol	
Ethyl caproate	3-methyl-1-butanol		Isobutanoic acid	
Isoamyl acetate	1-hexanol		Isovaleric acid	
Hexyl acetate	(Z)-3-hexenol		Caproic acid	
Ethyl caprylate	1-tetradecanol			
Ethyl caprate				

Comparaison des données expérimentales et des données simulées

Afin d'évaluer la capacité de l'outil de simulation à représenter avec précision les données expérimentales en ligne collectées par le débitmètre Coriolis, des données expérimentales et simulées des concentrations en éthanol et du débit massique ont été tracées (figure 5).

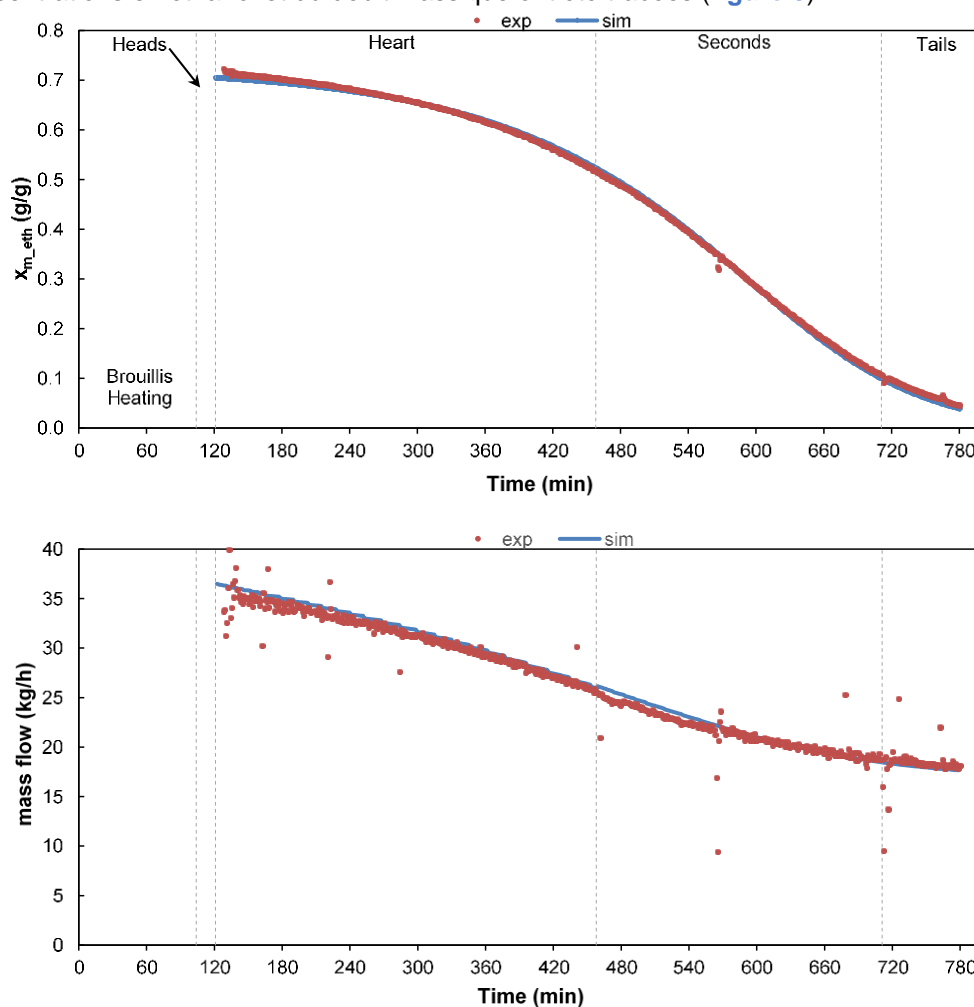


Figure 5 – Données expérimentales et simulées des profils durant la distillation du brouillis (600 L)

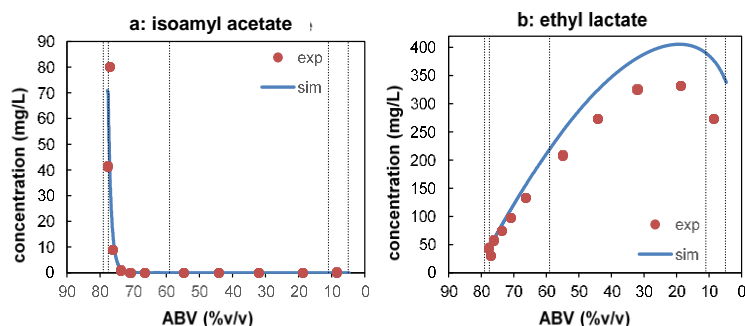
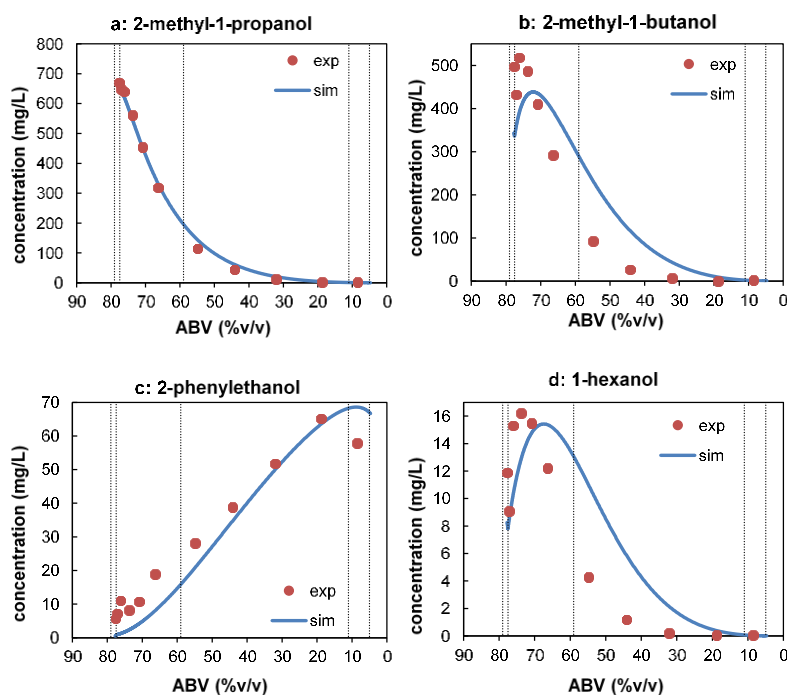
L'alignement des deux courbes indique que les données simulées concordent bien avec les données expérimentales. Il a donc été conclu que la conception de la simulation de l'unité de distillation en discontinu, ainsi que les niveaux de puissance de chauffage et de reflux interne, étaient corrects.

Par la suite, l'outil de simulation a été utilisé pour présenter les profils de concentration des composés volatils pendant la distillation, ainsi que leur distribution dans les fractions de distillat. Parmi les 41 composés volatils clairement identifiés par type (tableau 6), 26 étaient disponibles dans la base de données ProSim et leurs coefficients NRTL étaient connus. La cohérence des profils simulés avec les données expérimentales est présentée au [tableau 8](#).

Tableau 8 - Comparaison des profils expérimentaux et simulés

courbes confondues (18)		courbes avec formes similaires mais maximum un peu décalé (7)	courbes différentes (1)
Methanol	Ethyl caprylate	2-méthyl-1-butanol	Formic acid
1-propanol	Ethyl caprate	1-hexanol	
2-méthyl-1-propanol	Isoamyl acetate	Furfural	
3-méthyl-1-butanol	Ethyl butanoate	Ethyl lactate	
(Z)-3-hexenol	Hexyl acetate	Isobutanoic acid	
2-phenylethanol	Acetaldehyde	Caproic acid	
1-tetradecanol	1,1-diéthoxy-éthane	Caprylic acid	
Ethyl acetate	Acetic acid		
Ethyl caproate	Isovaleric acid		

Les courbes simulées pour 18 composés volatils ont été superposées aux données expérimentales. Les figures 6, 7, 8 et 9 présentent des profils pour des esters, alcools, acides et le furfural respectivement. Un exemple (acétate d'isoamyle) est présenté figure 6a. Pour sept de ces composés, la forme de la courbe était la même, mais la concentration maximale était différente (lactate d'éthyle figure 6b) ou le maximum a été obtenu à un TAV différent (1-hexanol figure 7d). Enfin, un seul composé volatil (acide formique) présentait des incohérences entre les données simulées et expérimentales.

**Figure 6 – Données expérimentales et simulées de deux esters****Figure 7 – Données expérimentales et simulées de quatre alcools**

Les données de simulation étaient les plus cohérentes pour les alcools présents dans le distillat à forte concentration (2-méthyl-1-propanol, 3-méthyl-1-butanol) (figure 7a). Néanmoins, pour le 2-méthyl-1-butanol, également présent à forte concentration, on a observé un changement dans la valeur de concentration maximale entre les données simulées et expérimentales (figure 7b). Le profil de concentration de 2-phényléthanol simulé avait la même forme que celui de l'essai (figure 7c), mais la concentration expérimentale dans la fraction de queues était inférieure au résultat simulé, alors que toutes les autres valeurs étaient plus élevées. Cette valeur sous-estimée peut être liée au rapport de bilan massique expérimental de 0,6 (tableau 5). Enfin, le 1-hexanol présentait une forme similaire, mais une concentration maximale à une valeur de TAV différente (figure 7d).

Pour les composés ayant des concentrations maximales à différents TAV dans les données expérimentales et simulées, il serait intéressant de mesurer de nouvelles données d'équilibre, en particulier à de faibles ABV (30 %vol) et d'estimer de nouveaux coefficients NRTL. Dans le cas de composés ayant des concentrations maximales différentes, mais au même TAV, cela peut refléter des erreurs d'analyse. Il faut souligner que la plupart des méthodes produisent des résultats précis pour la fraction de cœur, mais ne sont pas toujours adaptées à l'analyse de solutions à faibles concentrations d'éthanol.

Les acides carboxyliques ont également été simulés sans tenir compte de la dimérisation en utilisant la loi de gaz idéal. Selon les profils de concentration indiqués à la figure 8, l'introduction d'un modèle d'association a amélioré la simulation, en particulier pour l'acide acétique (figure 8a), une petite molécule dont la fraction dimérisée dans la phase de vapeur est élevée. Pour les molécules plus longues, comme l'acide isovalérique, la dimérisation devient moins importante, ce qui explique pourquoi la simulation avec les deux modèles est similaire (figure 8b).

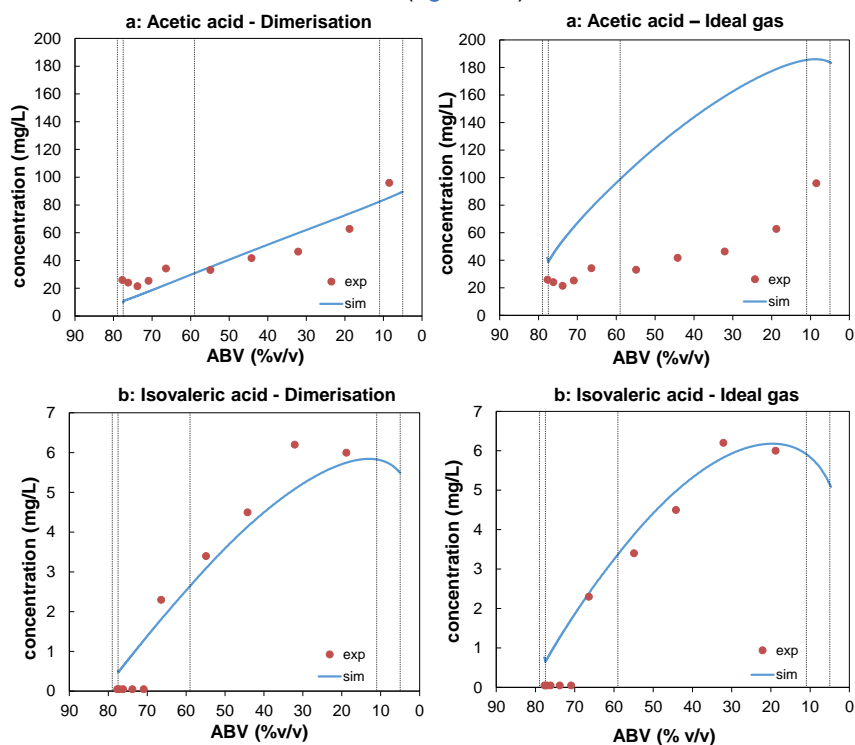


Figure 8 – Données expérimentales et simulées de deux acides avec et sans dimérisation

Les valeurs de distribution expérimentale des composés volatils dans les diverses fractions de distillat ont été comparées aux données simulées. Dans certains cas, comme les bilans de masse expérimentaux ne donnaient pas un rapport (S/E) proche de 1, la distribution a été calculée en utilisant la masse de sortie totale. Comme le montre le tableau 9, les données de distribution calculées par simulation sont proches des résultats expérimentaux pour la plupart des composés volatils.

Tableau 9 – Distribution des composés volatils lors de la distillation du brouillis dans l'alambic en cuivre de 600 L

Compound	CAS	Heads (%)		Heart (%)		Seconds (%)		Tails (%)		Residue (%)		Ht+S (%)	
		exp	sim	exp	sim	exp	sim	exp	sim	exp	sim	exp	sim
Ethanol	64-17-5	1.62	1.64	77.97	77.92	19.29	19.15	0.94	0.86	0.17	0.44	97.27	97.07
Methanol	67-561	1.6	1.3	66.0	65.1	24.9	26.8	2.5	3.1	5.0	3.7	90.9	92.0
1-propanol	71-23-8	1.7	1.7	80.4	83.0	13.8	15.0	0.3	0.3	3.8	0.1	94.2	98.0
2-methyl-1-propanol	78-83-1	2.3	2.3	92.1	92.2	4.2	5.5	0.1	0.0	1.3	0.0	96.4	97.7
2-methyl-1-butanol	137-32-6	1.9	1.4	92.6	87.2	3.9	11.3	0.1	0.0	1.5	0.0	96.5	98.6
3-methyl-1-butanol	123-51-3	1.6	1.7	92.1	90.1	5.9	8.2	0.1	0.0	0.4	0.0	98.0	98.3
1-hexanol	111-27-3	1.2	1.0	92.8	82.5	5.0	16.5	0.1	0.0	0.9	0.0	97.8	99.0
(Z)-3-hexenol	928-96-1	0.9	1.1	73.0	81.1	19.4	17.6	0.5	0.1	6.3	0.0	92.4	98.8
2-phenylethanol	60-12-8	0.2	0.0	18.2	6.6	37.6	34.0	10.4	12.2	33.7	47.1	55.7	40.6
1-tetradecanol	112-72-1	5.7	0.9	84.3	98.3	6.6	0.8	1.4	0.0	1.9	0.0	90.9	99.1
Ethyl acetate	141-78-6	11.2	10.5	82.7	89.6	1.2	0.0	0.3	0.0	4.6	0.0	83.9	89.6
Ethyl lactate	97-64-3	0.2	0.2	22.7	24.8	34.2	40.4	7.2	9.7	35.7	24.9	56.9	65.2
Ethyl caproate	123-66-0	11.3	6.4	85.7	93.6	1.1	0.0	0.2	0.0	1.6	0.0	86.8	93.7
Ethyl caprylate	106-32-1	9.0	7.5	90.4	92.5	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	91.0	92.5
Ethyl caprate	110-38-3	6.7	5.7	91.7	94.3	1.4	0.0	0.2	0.0	0.1	0.0	93.1	94.3
Isoamyl acetate	123-92-2	11.8	10.7	86.6	89.3	0.4	0.0	0.2	0.0	1.0	0.0	87.0	89.3
Ethyl butanoate	105-54-4	11.4	13.2	80.7	86.9	1.9	0.0	0.4	0.0	5.6	0.0	82.6	86.9
Hexyl acetate	142-92-7	9.8	6.2	90.2	93.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	90.2	93.8
Acetaldehyde	75-07-0	5.1	10.2	94.9	90.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	94.9	90.0
Furfural	98-01-1	0.9	0.5	44.6	43.4	54.5	38.3	0.0	6.5	0.0	11.2	99.1	81.7
1,1-diethoxy-ethane	105-57-7	4.2	8.4	95.8	91.7	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	95.8	91.8
Acetic acid	64-19-7	0.3	0.1	10.8	6.3	8.8	9.7	4.0	3.4	76.2	80.5	19.6	16.0
Isobutanoic acid	79-31-2	0.0	0.2	24.7	16.1	39.6	26.5	10.3	8.0	25.4	49.2	64.3	42.6
isovaleric acid	503-74-2	0.0	0.3	0.0	25.1	38.9	39.4	14.0	9.3	47.2	25.8	38.9	64.5
Caproic acid	142-62-1	0.1	0.0	22.6	11.6	49.0	58.1	11.8	13.4	16.5	16.8	71.6	69.7
Caprylic acid	124-07-2	0.3	0.2	30.2	36.0	54.7	58.3	9.8	3.9	5.1	1.6	84.9	94.2

De plus, les résultats expérimentaux et simulés pour les fractions du cœur et de la seconde ensemble (Ht+S) sont plus proches. Cependant, certaines différences ont été notées. La simulation prévoyait une concentration plus élevée de 2-phényléthanol dans le résidu (47,1 %) que les données expérimentales (33,7 %). Cette concentration surestimée dans le résidu est conforme au profil de concentration simulé pendant la distillation (figure 7c).

De même, la simulation prévoyait 6,5 % de furfural dans les queues et 11,2 % dans le résidu, alors que ce composé n'a pas été détecté dans ces fractions expérimentales. Cela peut être dû à la sous-estimation des valeurs simulées (Figure 9), car le bilan massique expérimental était en accord avec un quotient (Out/In) très proche de 1 (0,96) (Tableau 5).

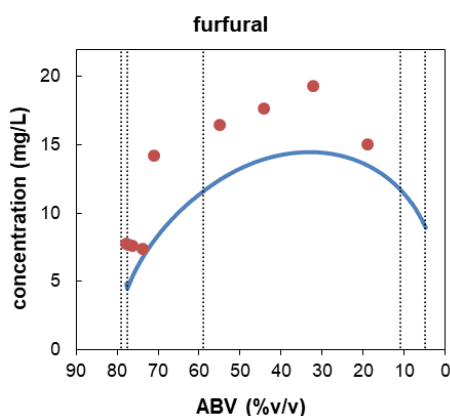


Figure 9 – Données expérimentales et simulées du furfural

Seuls deux composés, les acides isobutanoïque et isovalérique, présentaient une distribution différente entre les données expérimentales et simulées. Leurs données d'équilibre et leurs analyses chimiques nécessitent une étude plus approfondie.

Évaluation de l'outil de simulation sur d'autres données expérimentales

Afin d'évaluer le potentiel de l'outil de simulation pour représenter les distillations de vin et de vin faible dans un alambic de cuivre de taille standard (25 hL), les données expérimentales d'Awad et al. (2017) ont été utilisées comme référence. Le module de simulation a été configuré comme précédemment (trois plateaux intermédiaires avec une rétention de 0,1 kg et une efficacité de 0,63, un refroidisseur avec une rétention de 0,1 kg et une chaudière avec une efficacité de 0,9). La puissance de chauffage, le taux de reflux et la durée de chaque étape ont été choisis en fonction des paramètres de contrôle.

Les concentrations expérimentales et simulées des profils de concentration en éthanol et débit massique du distillat au cours du temps sont illustrés figure 10 pour la distillation du vin et figure 11 pour celle du brouillis. Comme dans la comparaison précédente, les données simulées concordent bien avec les résultats expérimentaux. Ainsi, la simulation s'est avérée un outil approprié pour étudier le comportement des composés volatils pendant la distillation traditionnelle.

Les distributions expérimentales de 23 composés volatils dans les fractions de distillat ont été comparées aux données simulées pour le vin (tableau 10) et la distillation du brouillis (tableau 11). Contrairement à l'étude précédente portant sur l'alambic de cuivre de 600 L, les acides carboxyliques n'ont pas été quantifiés.

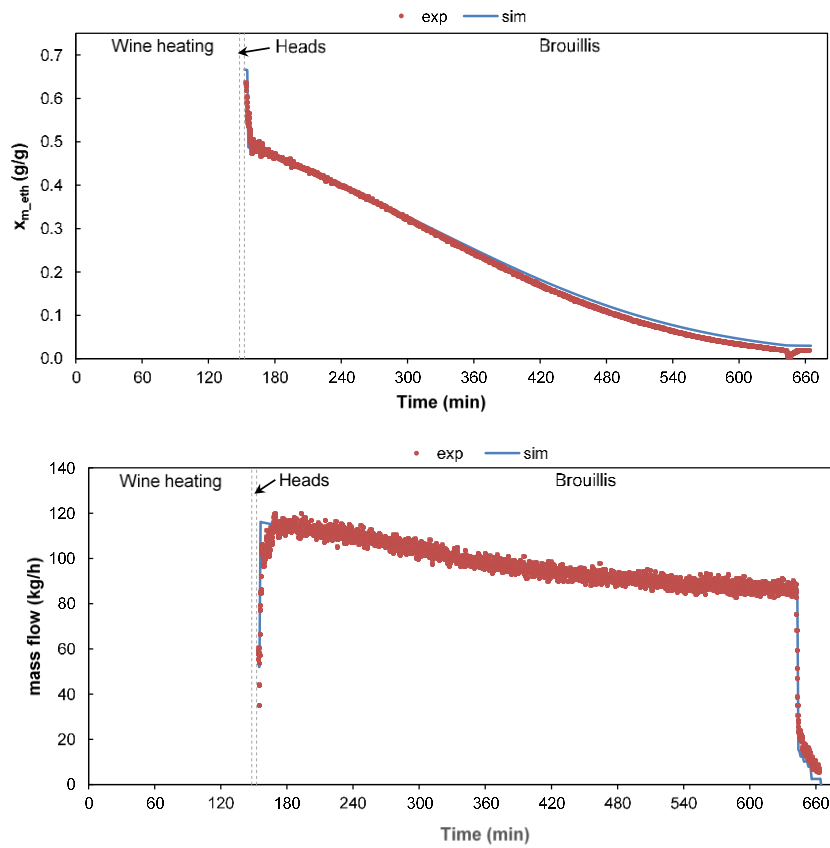


Figure 10 – Données expérimentales et simulées durant la distillation du vin dans un alambic de 25 hL

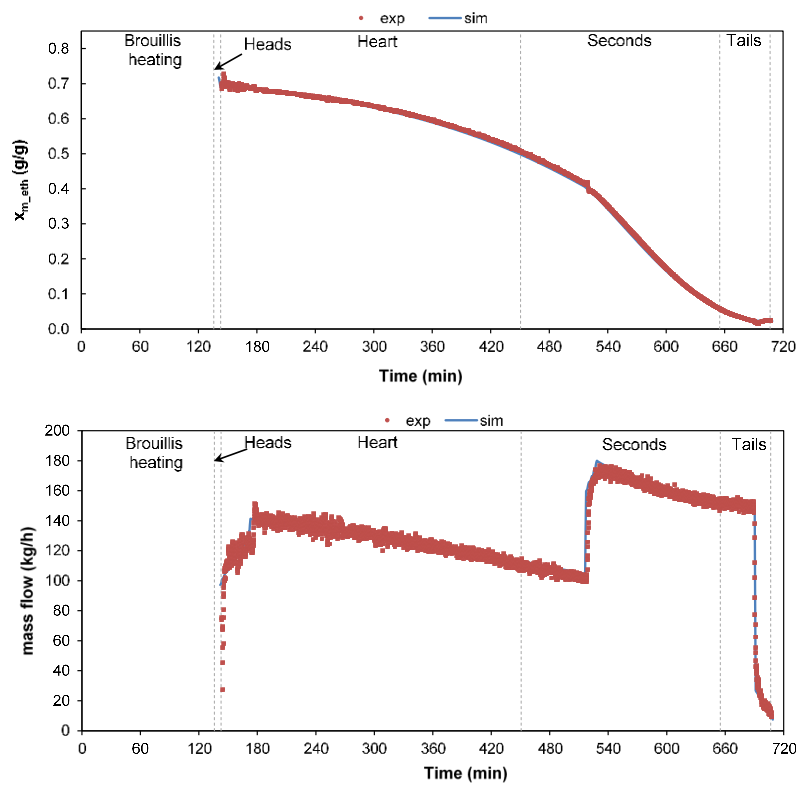


Figure 11 – Données expérimentales et simulées durant la distillation du brouillis dans un alambic de 25 hL

Tableau 10 - Distribution des composés volatils Durant la distillation du vin dans l'alambic de 25 hL en cuivre

	CAS	Heads (%)		Low wine (%)		Residue (%)	
		exp	sim	exp	sim	exp	sim
Ethanol	64-17-5	1,3	1,4	98,2	96,6	0,5	2,1
Methanol	67-56-1	0,9	0,6	96,3	84,8	2,8	14,6
1-propanol	71-23-8	1,7	1,3	98,0	98,0	0,3	0,7
1-butanol	71-36-3	2,4	1,7	97,6	98,2	0,0	0,1
2-methyl-1-propanol	78-83-1	3,5	2,2	96,5	97,7	0,1	0,0
2-methyl-1-butanol	137-32-6	3,4	2,7	96,5	97,3	0,1	0,0
3-methyl-1-butanol	123-51-3	2,7	2,2	97,2	97,8	0,1	0,0
1-hexanol	111-27-3	2,5	1,8	97,5	98,2	0,0	0,0
(Z)-3-Hexenol	928-96-1	1,0	1,5	99,0	98,3	0,0	0,1
2-phenylethanol	60-12-8	0,1	0,1	40,9	42,4	59,0	57,6
Ethyl acetate	141-78-6	15,2	9,8	84,7	90,2	0,1	0,0
Ethyl lactate	97-64-3	0,1	0,2	68,0	55,3	32,0	44,5
Ethyl caproate	123-66-0	47,4	6,1	52,6	93,9	0,0	0,0
Ethyl caprylate	106-32-1	51,9	17,1	48,1	82,9	0,0	0,0
Ethyl caprate	110-38-3	52,9	29,9	47,1	70,1	0,0	0,0
Acetaldehyde	75-07-0	3,6	10,6	89,0	89,4	7,4	0,0
2-methylpropanal	78-84-2	0,4	15,9	99,6	84,1	0,0	0,0
Propanal	123-38-6	1,6	5,3	86,3	94,7	12,1	0,0
Butanal	123-72-8	3,1	10,7	82,0	89,3	14,9	0,0
3-methylbutanal	590-86-3	5,4	15,6	93,6	84,4	0,9	0,0
Pentanal	110-62-3	4,1	9,9	95,9	90,1	0,0	0,0
Furfural	98-01-1	0,0	0,4	99,1	74,1	0,9	25,5
1.1-diethoxyethane	105-57-7	3,3	4,2	81,2	95,8	15,5	0,0
Linalool	78-70-6	2,3	4,8	96,7	95,2	1,0	0,0

Tableau 11 - Distribution des composés volatils Durant la distillation du brouillis dans l'alambic de 25 hL en cuivre

	Heads (%)		Heart (%)		Seconds (%)		Tails (%)		Residue (%)		Ht+S (%)	
	exp	sim	exp	sim	exp	sim	exp	sim	exp	sim	exp	sim
Ethanol	1,4	1,4	73,0	72,8	24,7	24,4	0,7	0,6	0,1	0,8	97,7	97,2
Methanol	1,2	1,0	62,6	57,67	31,5	32,08	2,3	2,31	2,5	6,9	94,1	89,7
1-propanol	1,4	1,5	80,9	78,7	17,3	19,6	0,1	0,2	0,2	0,1	98,3	98,2
1-butanol	1,2	1,6	83,9	83,4	14,9	15,0	0,0	0,0	0,0	0,0	98,8	98,4
2-methyl-1-propanol	2,1	2,1	91,5	89,8	6,4	8,1	0,0	0,0	0,0	0,0	97,9	97,9
2-methyl-1-butanol	1,7	0,9	92,3	84,0	6,0	15,0	0,0	0,0	0,0	0,0	98,3	99,1
3-methyl-1-butanol	1,4	1,6	90,5	87,0	8,1	11,4	0,0	0,0	0,0	0,0	98,6	98,4
1-hexanol	0,9	0,9	90,8	78,5	8,3	20,5	0,0	0,0	0,0	0,0	99,1	99,1
(Z)-3-Hexenol	0,5	1,0	71,7	76,7	27,8	22,2	0,0	0,1	0,0	0,0	99,5	98,9
2-phenylethanol	0,0	0,0	11,5	4,7	44,7	28,0	6,9	6,9	36,8	60,4	56,2	32,7
Ethyl acetate	9,8	9,7	89,4	90,3	0,7	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	90,1	90,3
Ethyl lactate	0,1	0,1	23,2	15,6	47,1	35,6	7,9	6,3	21,6	42,4	70,4	51,2
Ethyl caproate	11,6	5,9	88,4	94,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	88,4	94,1
Ethyl caprylate	8,0	7,7	88,4	92,3	3,4	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	91,8	92,3
Ethyl caprate	4,9	6,3	92,4	93,7	2,5	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	94,9	93,7
Acetaldehyde	5,8	8,9	71,2	91,1	3,6	0,0	0,3	0,0	19,2	0,0	74,8	91,1
2-methylpropanal	16,6	12,5	83,4	87,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	83,4	87,5
Propanal	3,8	8,7	49,4	91,2	32,7	0,0	1,2	0,0	12,8	0,0	82,2	91,3
Butanal	5,9	12,8	57,1	87,2	25,7	0,0	0,8	0,0	10,4	0,0	82,9	87,2
3-methylbutanal	14,2	12,7	85,3	87,2	0,3	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	85,6	87,3
Pentanal	5,4	10,8	57,4	89,2	22,4	0,0	0,8	0,0	14,0	0,0	79,8	89,2
Furfural	0,3	0,4	45,8	35,5	44,5	40,6	4,1	4,6	5,2	18,9	90,4	76,1
1,1-diethoxyethane	3,9	7,1	70,7	92,6	2,2	0,2	0,4	0,0	22,8	0,0	72,9	92,9
Linalool	1,2	0,9	95,4	92,8	3,2	6,3	0,0	0,0	0,3	0,0	98,6	99,1

La plupart des composés volatils sont bien représentés par la simulation pour les deux distillations.

Il convient de noter que la distribution simulée du 2-phényléthanol dans la distillation du vin est proche des résultats expérimentaux (tableau 10), mais la proportion du 2-phényléthanol dans le résidu (60,4 %) de la distillation du brouillis prévue par simulation (tableau 11) est supérieure à la valeur expérimentale (36,8 %). Une différence similaire avait déjà été observée pour la distillation du brouillis dans l'alambic de 600 L, où le bilan massique (S/E) était de 0,6.

Bien que l'acétaldéhyde et le 1,1-diéthoxyéthane aient été classés comme composés volatils légers avec des profils de concentration de type 1, il est intéressant de noter qu'ils ont été quantifiés dans les résidus des distillations de vin et de brouillis (tableaux 10 et 11). Ces résultats expérimentaux étaient probablement dus à des erreurs d'analyse, en raison de la très faible teneur en éthanol du résidu (affectation incorrecte des pics chromatographiques se chevauchant, légers retards dans les temps de rétention dus aux effets de matrice, etc.). Cet argument est soutenu par l'étude utilisant la chaudière de 600 L, où la concentration de ces composés dans le résidu était nulle, comme prévu par la simulation. La même explication des erreurs analytiques peut s'appliquer à la présence de propanal et de butanal dans le résidu.

Pour la distillation du vin, même si le caproate d'éthyle, le caprylate d'éthyle et le caprate d'éthyle ont été classés comme étant de type 1 (tableau 6), leur forte concentration dans la fraction tête de la distillation du vin (tableau 10) était inattendue et pourrait également être due à des erreurs d'analyse.

Conclusion

Cette étude a été réalisée dans des alambics en cuivre de 600 L (échelle de laboratoire) et de 25 hL (échelle maximale en AOC Cognac), tous deux équipés d'un débitmètre Coriolis sur la conduite de distillat après le porte alcoomètre. Parmi les 69 composés volatils analysés initialement, 45 ont été quantifiés dans les échantillons de l'expérience de laboratoire. Les profils de concentration en fonction de la diminution du TAV du distillat ont été analysés pour confirmer et compléter la classification proposée par [Cantagrel \(1989\)](#). Des simulations ont été effectuées avec le logiciel ProSim® BatchColumn. Vingt-six espèces ont été pris en compte dans la simulation en prenant les paramètres d'interaction du modèle NRTL, estimés à partir des données d'équilibre à forte dilution ([Puentes et al., 2018b](#)). Une bonne corrélation a été observée entre les données expérimentales et simulées en termes de TAV, débit massique, profils de concentration, concentrations des composés volatils et distribution dans les diverses fractions de distillat. Cette cohérence a également validé les coefficients NRTL déterminés par [Puentes et al. \(2018b\)](#). Toutefois, pour certains composés volatils, il serait intéressant de vérifier leurs données d'équilibre à de faibles concentrations en éthanol afin d'améliorer la cohérence des données simulées avec les résultats expérimentaux. D'un point de vue expérimental, les données enregistrées d'un débitmètre Coriolis placé dans le flux de distillat (c.-à-d. le débit volumique, la température et la masse volumique du distillat au cours du temps) étaient suffisantes pour simuler le processus de distillation. En effet, à partir des données du débitmètre Coriolis, il a été possible de calculer le débit massique et la concentration en éthanol au cours du temps et, par conséquent, d'ajuster les paramètres de simulation, tels que la puissance de chauffage et le niveau de reflux interne.

À l'avenir, il serait intéressant de prendre en compte le recyclage des fractions de distillat, car la plupart des distilleries mélangent les têtes et les queues dans le vin et les secondes dans le brouillis. Un programme expérimental d'échantillonnage et de mesure, à la suite de distillations successives, pourrait être conçu dans le but de déterminer la composition du cœur et de la comparer à la composition du vin initial. Élucider le comportement des composés volatils tout au long du processus de distillation Charentaise permettrait de mettre en évidence les principales différences entre les distillations en discontinu et la distillation continue dans des colonnes multiétagées, utilisées pour la production de l'Armagnac et du Calvados. Ces connaissances seraient également utiles, à plus long terme, pour développer des stratégies d'optimisation pour contrôler la composition du distillat, qui est intimement liée à la qualité, ainsi que pour réduire la consommation d'énergie.

Remerciements

Les auteurs aimeraient remercier ProSim, pour une licence gratuite de BatchColumn et des conseils techniques au cours de cette étude. Ils sont également reconnaissants à l'UNGDA (Union nationale du groupement des distillateurs d'alcool) pour son soutien analytique.

Références Bibliographiques

- Athès, V., Paricaud, P., Ellaite, M., Souchon, I., and Fürst, W. (2008) Vapour-liquid equilibria of aroma compounds in hydroalcoholic solutions: Measurements with a recirculation method and modelling with the NRTL and COSMO-SAC approaches, *Fluid Phase Equilib.* 265, 139-154. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2008.01.012>
- Awad, P., Athès, V., Esteban Decloux, M., Ferrari, G., Snackers, G., Raguenaud, P., and Giampaoli, P. (2017) Evolution of volatile compounds during the distillation of cognac spirit, *J. Agric. Food Chem.* 65, 7736-7748. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b02406>
- Balcerek, M., Pielech-Przybylska, K., Patelski, P., Dziekońska-Kubczak, U., and Strąk, E. (2017) The effect of distillation conditions and alcohol content in 'heart' fractions on the concentration of aroma volatiles and undesirable compounds in plum brandies, *J. Inst. Brew.* 123, 452-463. <https://doi.org/10.1002/jib.441>
- Batista, F.R.M., and Meirelles, A.J.A. (2011) Computer simulation applied to studying continuous spirit distillation and product quality control, *Food Control* 22(10), 1592-1603. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2011.03.015>
- Batista, F.R.M., Follegatti-Romero, L.A., Bessa, L.C.B.A., and Meirelles, A.J.A. (2012) Computational simulation applied to the investigation of industrial plants for bioethanol distillation, *Comp. Chem. Eng.* 46, 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2012.06.004>
- BO AGRI (2015) Cahier Des Charges de L'appellation D'origine Contrôlée « Cognac » Ou « Eau-de-Vie de Cognac » Ou « Eau-de-Vie Des Charentes » Homologué Par Le Décret N° 2015-10 Du 7 Janvier 2015 Relatif à L'appellation D'origine Contrôlée « Cognac » Ou « Eau-de-Vie de Cognac » Ou « Eau-de-Vie Des Charentes ». Bulletin officiel du ministère chargé de l'agriculture. https://info.agriculture.gouv.fr/gedei/site/bo-agri/document_administratif-3c5294fb-47c8-40b1-8564-84dcb74140e9.
- Cantagrel, R. (1989) A scientific approach to quality control for cognac spirits, in *Distilled Beverage Flavour, recent developments.* (Piggott, J.R., and Paterson, A.) pp 117-132, Ellis Horwood Ltd., Chichester, VCH Publishers.
- Cantagrel, R., and Galy, B. (2003) From vine to cognac, in *Fermented Beverage Production.* (Lea, A.G.H., and Piggott, J.R.) 2nd ed., pp 195-212, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New-York.
- Decloux, M., and Joulia, X. (2009) Distillation of AOC French spirits: cognac, armagnac, calvados and martinique agricultural rum, in *The Alcohol Textbook* (Ingledew, W.M., Kelsall, D.R., Austin, G.D., and Kluhpie, C.) pp 491-506, Nottingham University Press, Nottingham
- Detcheberry, M., Destrac, P., Massebeuf, S., Baudouin, O., Gerbaud, V., Condoret, J. S. and Meyer, X.M. (2016) Thermodynamic modeling of the condensable fraction of a gaseous effluent from lignocellulosic biomass torrefaction, *Fluid Phase Equilib.* 409, 242-255. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.09.025>
- Esteban-Decloux, M., Deterre, S., Kadir, S., Giampaoli, P., Albet, J., Joulia, X., and Baudouin, O. (2014) Two industrial examples of coupling experiments and simulations for increasing quality and yield of distilled beverages, *Food Bioprod. Process.* 92, 343-354. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2013.10.001>
- Ferrari, G., Lablanquie, O., Cantagrel, R., Ledauphin, J., Payot, T., Fournier, N., and Guichard, E. (2004) Determination of key odorant compounds in freshly distilled cognac using GC-O, GC-MS, and sensory evaluation, *J. Agric. Food Chem.* 52(18), 5670-5076. <https://doi.org/10.1021/jf049512d>
- Gaiser, M., Lim, A.W., Roberts, N.A., Faraday, D.B.F., Schulz, R.A., and Gorb, R. (2002) Computer simulation of a continuous whisky still, *J. Food Eng.* 51(1), 27-31. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(01\)00033-4](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(01)00033-4)
- Gmehling, J., Li, J., Schiller, M.A. (1993) Modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 178–193. <https://doi.org/10.1021/ie00013a024>
- International Organization of Legal Metrology (1975). International Alcoholometric Tables, OIML R 22. Available from: https://www.itecref.com/pdf/OIML_Alcoholometric_Tables.pdf. Accessed 10 July 2017.
- Journal officiel (1976). Directive du conseil du 27 juillet 1976 concernant le rapprochement des législations des états membres relatives aux tables alcoométriques (76/766/CEE).

- Journal officiel (2019). Règlement (UE) 2019/787 du parlement Européen et du conseil du 17 avril 2019 concernant la définition, la désignation, la présentation et l'étiquetage des boissons spiritueuses, l'utilisation des noms de boissons spiritueuses dans la présentation et l'étiquetage d'autres denrées alimentaires, la protection des indications géographiques relatives aux boissons spiritueuses, ainsi que l'utilisation de l'alcool éthylique et des distillats d'origine agricole dans les boissons alcoolisées, et abrogeant le règlement (CE) no 110/2008
- Ledauphin, J., Milbeau, C.L.E., Barillier, D., and Hennequin, D. (2010) Differences in the volatile compositions of french labeled brandies (armagnac, calvados, cognac, and mirabelle) using GC-MS and PLS-DA, *J. Agric. Food Chem.* 58(13), 7782-7793. <https://doi.org/10.1021/jf9045667>
- Lukić, I., Tomas, S., Miličević, B., Radeka, S., and Peršurić, D. (2011) Behaviour of volatile compounds during traditional alembic distillation of fermented muscat blanc and muškat ruža porečki grape marcs, *J. Inst. Brew.* 117(3), 440-450. <https://doi.org/10.1002/j.2050-0416.2011.tb00491.x>
- Nykänen, L., and Suomalainen, H. (1983) Aroma of beer, wine and distilled alcoholic beverages, handbook of aroma research. 1st ed, Springer Netherlands.
- Osorio, D., Pérez-Correa, J.R., Belancic, A., and Agosin, E. (2004) Rigorous dynamic modeling and simulation of wine distillations, *Food Control* 15(7), 515-521. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2003.08.003>
- Osorio, D., Pérez-Correa, J.R., Biegler, L.T., and Agosin, E. (2005) Wine distillates: practical operating recipe formulation for stills, *J. Agric. Food Chem.* 53(16), 6326-6331. <https://doi.org/10.1021/jf047788f>
- Puentes C., Joulia X., Vidal J.P., and Esteban-Decloux M. (2018a) Simulation of spirits distillation for a better understanding of volatile aroma compounds behavior: Application to Armagnac production. *Food Bioprod. Process.* 112, 31-62. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2018.08.010>
- Puentes, C., Joulia, X., Athès, V., and Esteban-Decloux M. (2018b) Review and thermodynamic modeling with NRTL model of vapor-liquid equilibria (VLE) of aroma compounds highly diluted in ethanol-water mixtures at 101.3 kPa, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57, 3443-3470. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03857>
- Renon, H., and Prausnitz, J.M. (1968) Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.* 14, 135-144. <https://doi.org/10.1002/aic.690140124>
- Sacher, J., Garcia-Llobodanin, L., Lopez, F., Segura, H., and Perez-Correa, J.R. (2013) Dynamic modeling and simulation of an alembic pear wine distillation, *Food Bioprod. Process.* 91(4), 447-56. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2013.04.001>
- Scanavini, H.F.A., Ceriani, R., Cassini, C.E.B., Souza, E.L.S., Maugeri Filho, F., and Meirelles, A.J.A. (2010) Cachaça production in a lab-scale alembic: modelling and computational simulation, *J. Food Process Eng.* 33, 226-252. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4530.2008.00352.x>
- Silva, F.A., Vendruscolo, F., Carvalho, W.R., Soares Júnior, M.S., Pinheiro, M.V.M., and Caliar, M. (2013) Influence of the number of distillations on the composition of organic sugarcane spirit, *J. Inst. Brew.* 119(3), 133-138. <https://doi.org/10.1002/jib.78>
- Spaho, N., Dür, P., Grba, S., Velagić-Habul, E., and Blesić, M. (2013) Effects of distillation cut on the distribution of higher alcohols and esters in brandy produced from three plum varieties, *J. Inst. Brew.* 119(1–2), 48-56. <https://doi.org/10.1002/jib.62>
- Valderrama, J.O., Faúndez, C.A., and Toselli, L.A. (2012a) Advances on modeling and simulation of alcoholic distillation. Part 1: Thermodynamic modeling, *Food Bioprod. Process.* 90, 819-831. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2012.04.004>
- Valderrama, J.O., Faúndez, C.A., and Toselli, L.A. (2012b) Advances on modeling and simulation of alcoholic distillation. Part 2: Process simulation, *Food Bioprod. Process.* 90, 832-840. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2012.04.003>