

Etudes sur la distillation du Calvados



Martine ESTEBAN-DECLOUX
Hugues GUICHARD



ARAC





Mieux comprendre le comportement des composés volatils selon les méthodes de distillation :

- Discontinue à repasse
- Continue en colonne

Distillation discontinue à repasse. Mieux comprendre :

- l'influence des recyclages sur la composition du cœur
- La différence avec une distillation en colonne

Distinguer les composés :

- **D'intérêt aromatique** (alcools, esters éthyliques, esters d'acétate)
- **Composés défauts** (acétate d'éthyle, acétal, acétaldéhyde, acroléine et phénols)

Deux campagnes d'essais :

- À l'ARAC avec l'alambic pilote de 115 L en mars-avril 2018
- A BUSNEL avec un alambic de 25 hL et une colonne en février 2020

Tous les échantillons analysés par le Labéo.



Essais expérimentaux distillation discontinue à repasse

Essais expérimentaux distillation continue en colonne

Simulation distillations à repasse et continue

Essais à l'ARAC réalisé avec JC Descharles

L'alambic de 115 L utilisé est équipé

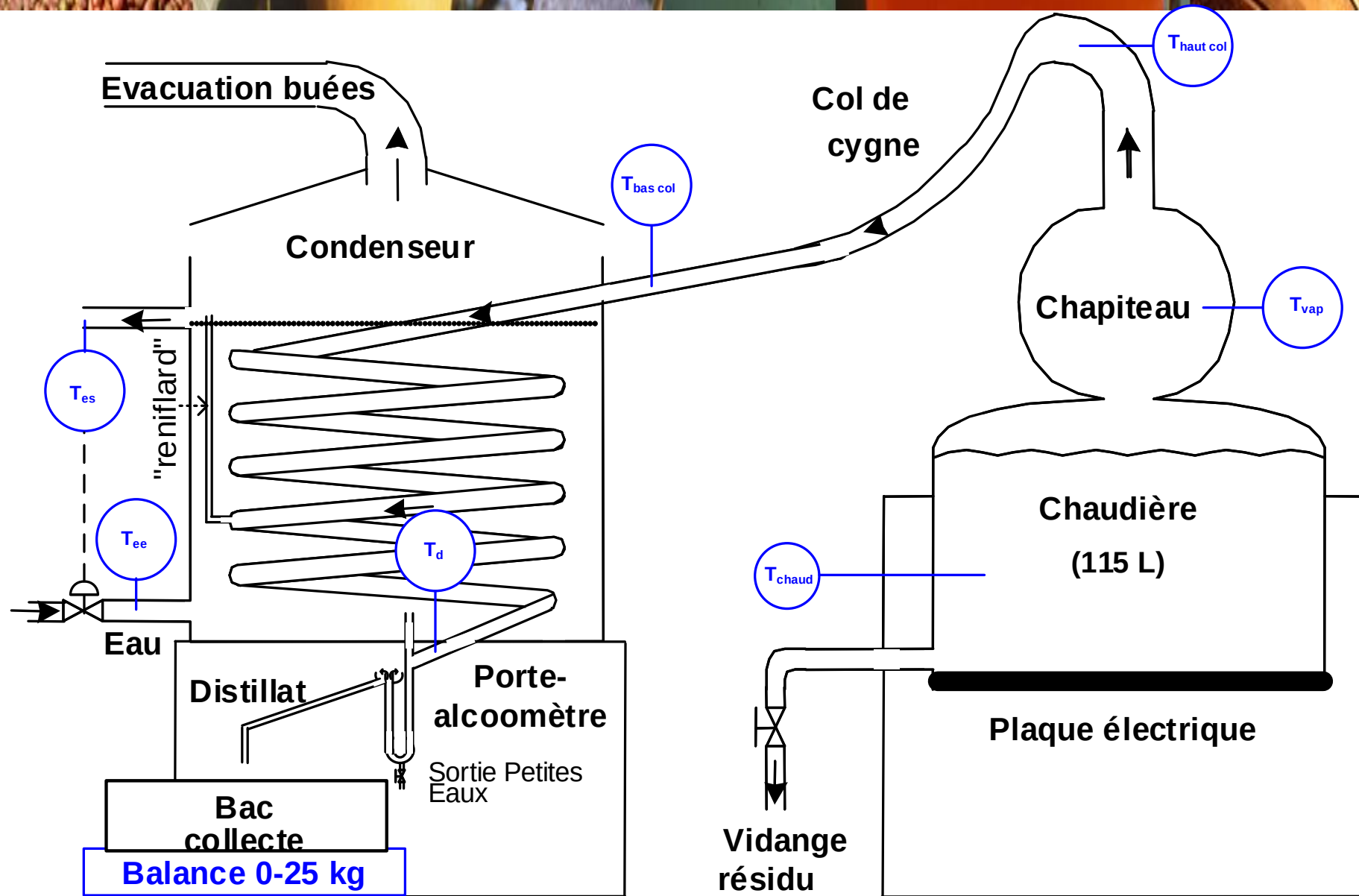
- 6 sondes de température (TC S.A)
- Une balance (0-25 kg) pas de 0,05 kg
- Une résistance électrique (3X4800 W) avec suivi % puissances
- Alimentation eau froide
- un système d'acquisition des données LABVIEW National Instrument toutes les 30 secondes des températures, masse de distillat récoltée et puissance de chauffe.

A l'aide d'un densimètre Paar (DMA 35), :

- Mesure TAV des échantillons
- TAV au cours du temps au niveau de la zone de débordement du distillat dans le porte alcoomètre, durant 4 distillations.
- Pour le Cidre, les solutions mises dans chaudière chauffe de cidre et résidus, mesure TAV avec ébulliomètre (Dujardin Salleron)



Alambic de 115 L de l'ARAC



- Choix d'un lot de cidre « piqué » à 7%vol
- Élimination premiers 0,2 L puis fraction tête de 1,4 L échantillonnée

Chauffes de cidre (9)

Mise en œuvre d'une masse d'environ 92,3 kg :

- Pour CC1, du cidre seul
- CC2 à CC5, du cidre et les têtes et queues de la chauffe de cidre précédente
- pour CC6 à CC9, du cidre et les têtes et queues de la chauffe de cidre précédente plus $\frac{1}{4}$ des têtes et queues de la première bonne chauffe (BC1).

Bonnes chauffes (2)

- pour BC1, un mélange des brouillis Br_CC1 à Br_CC5.
- pour BC2, un mélange des brouillis Br_CC6 à Br_CC9 + S_BC1

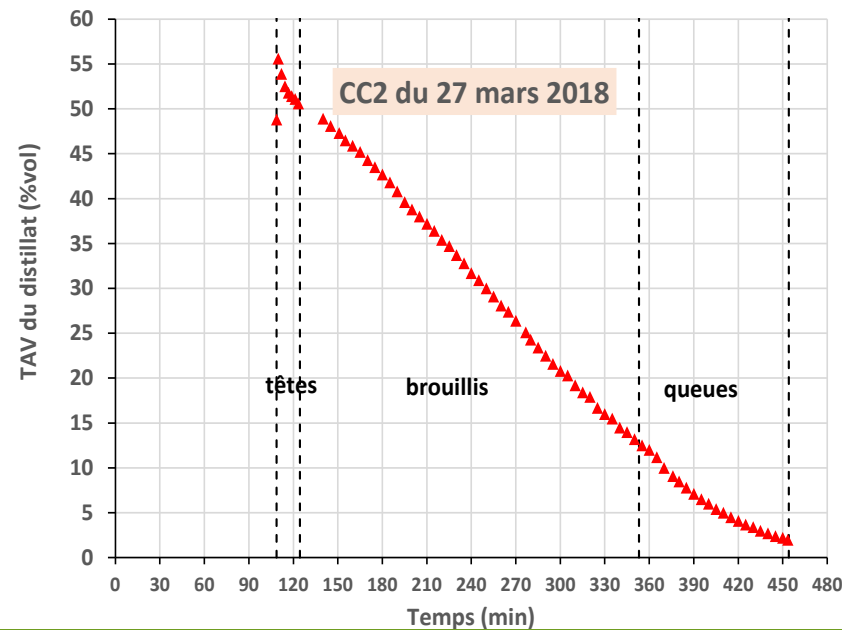
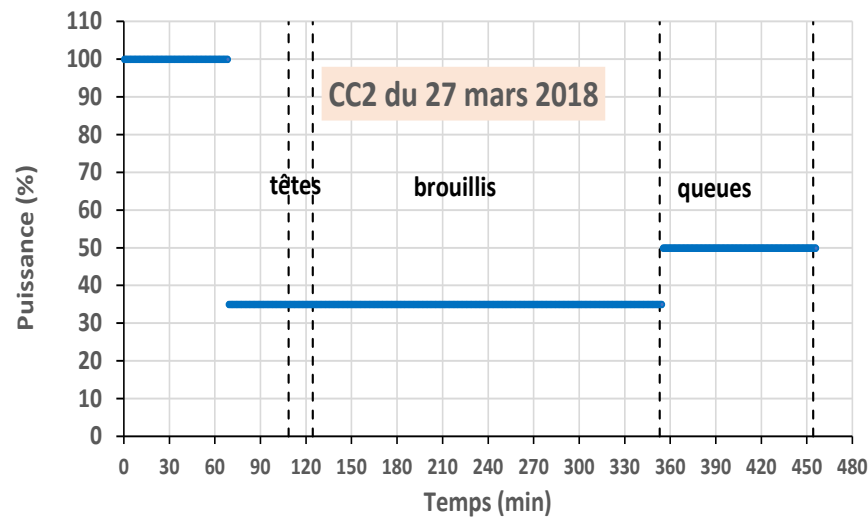
Echantillonnage :

- Cidre et fractions des solutions introduites dans la chaudière, (T, B, Q, R) des chauffes de cidre
- Brouillis mis en œuvre et fractions (T, C, S, Q, R) de 2 bonnes chauffes

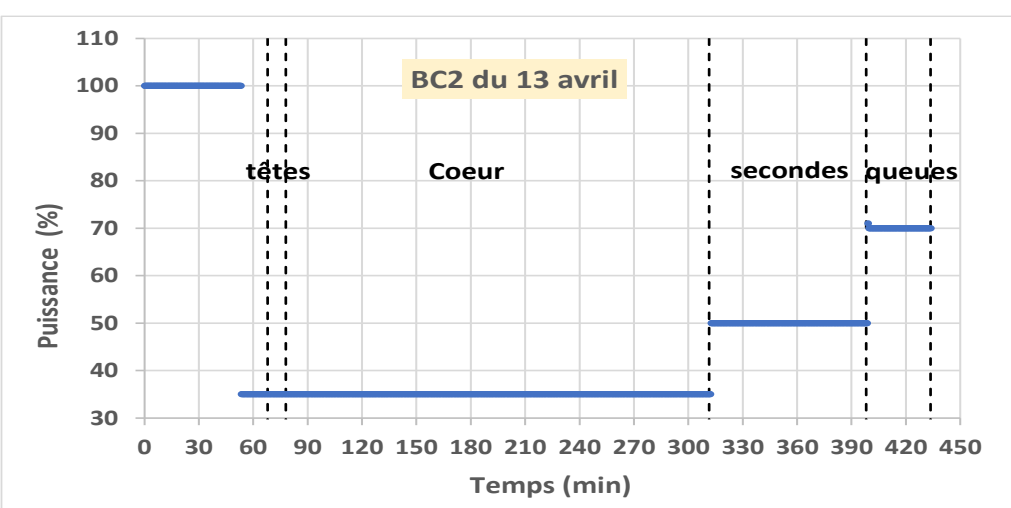
Evolution des paramètres durant les chauffes à l'ARAC



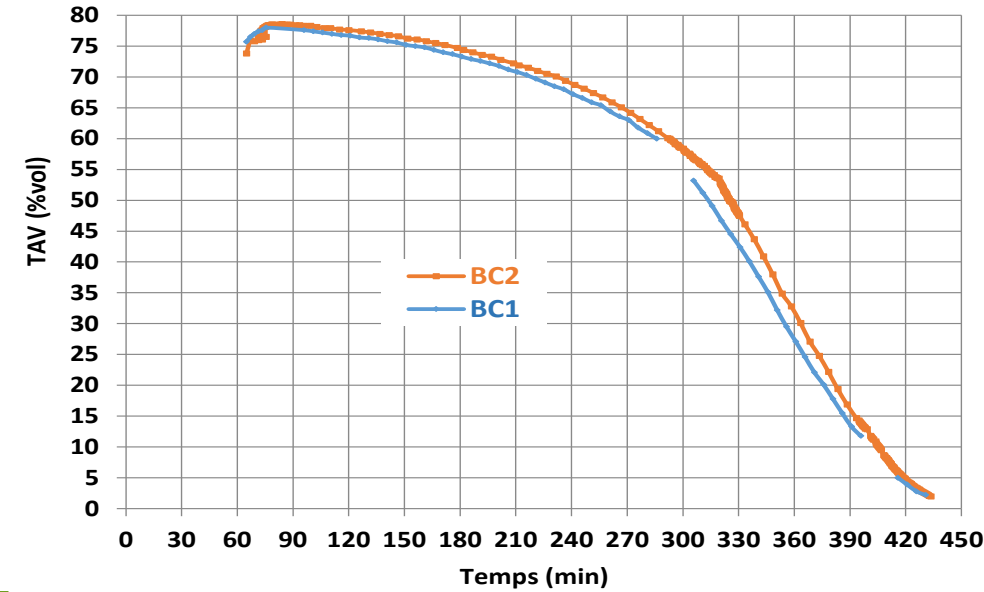
Chauffes de cidre CC



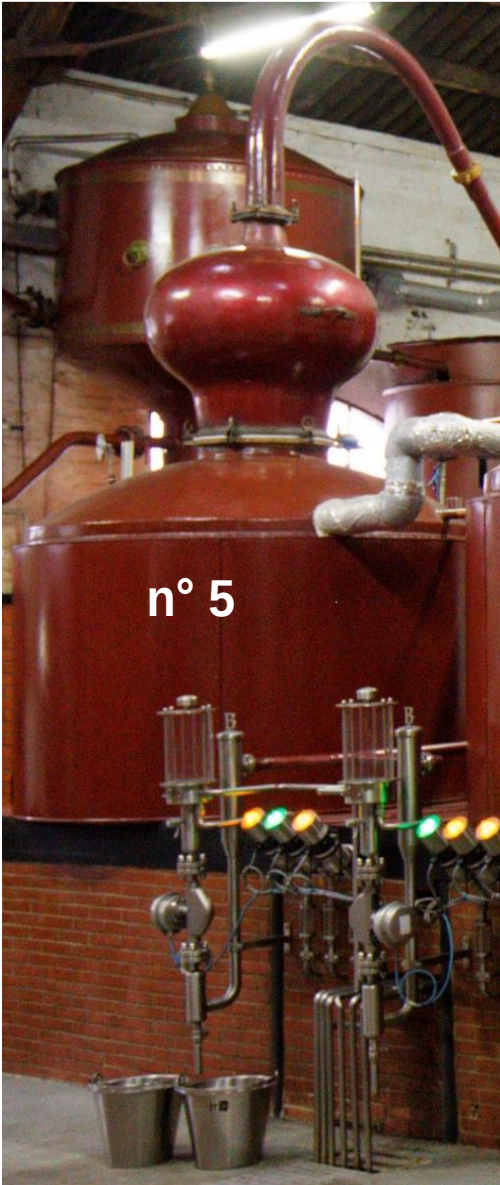
Bonnes chauffes BC



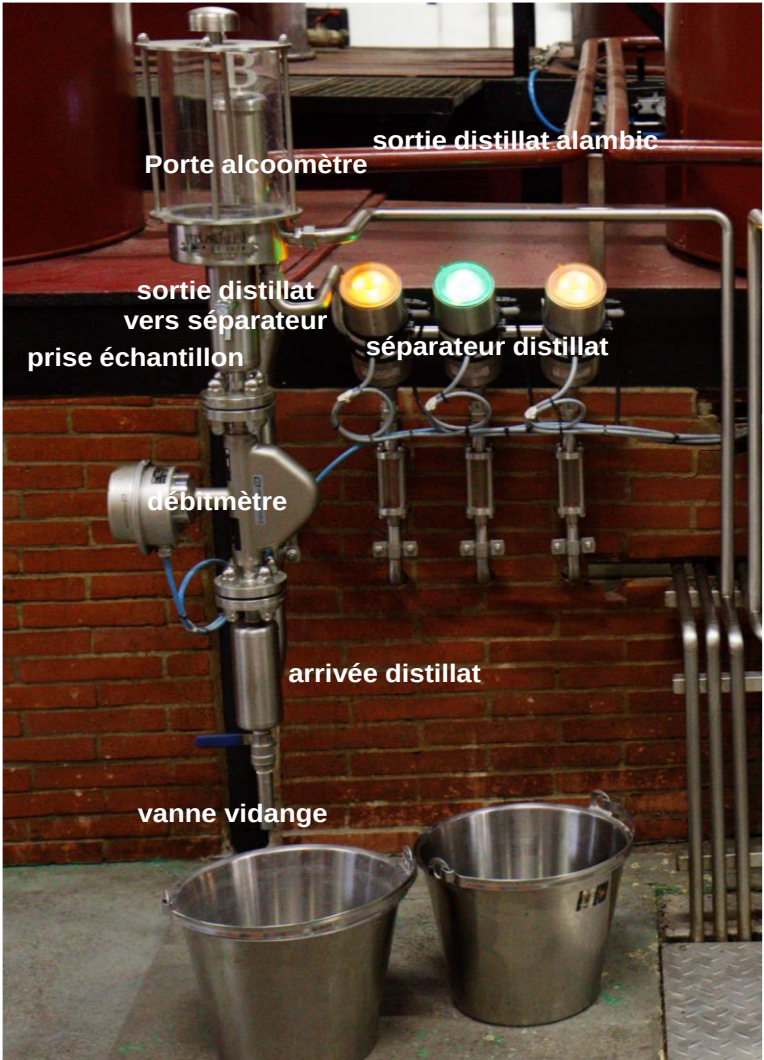
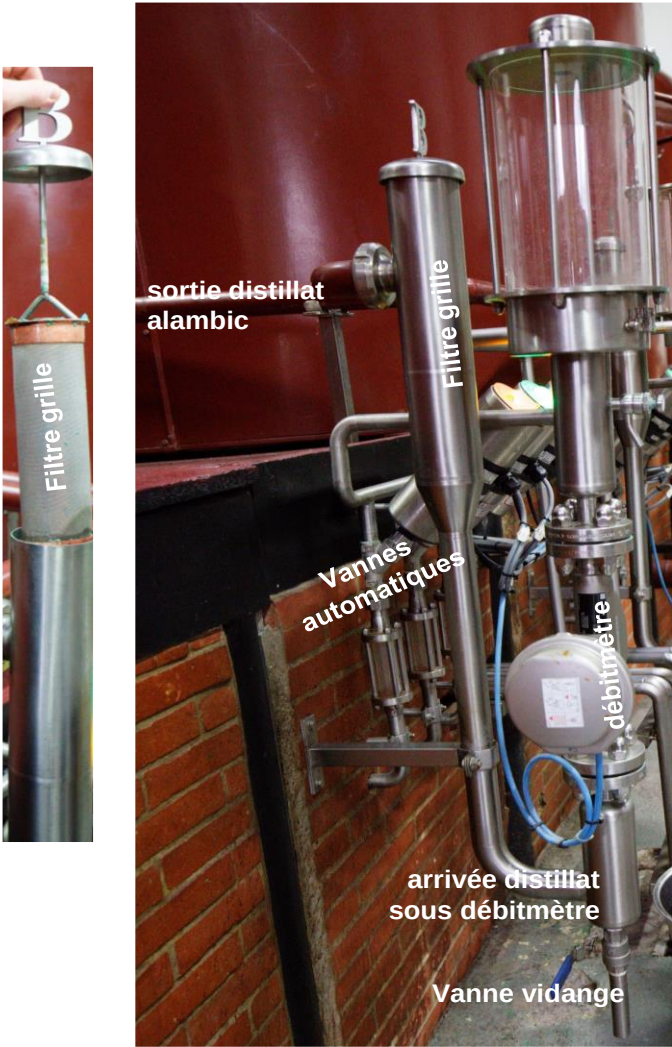
BC1 3 avril et BC2 du 13 avril 2018



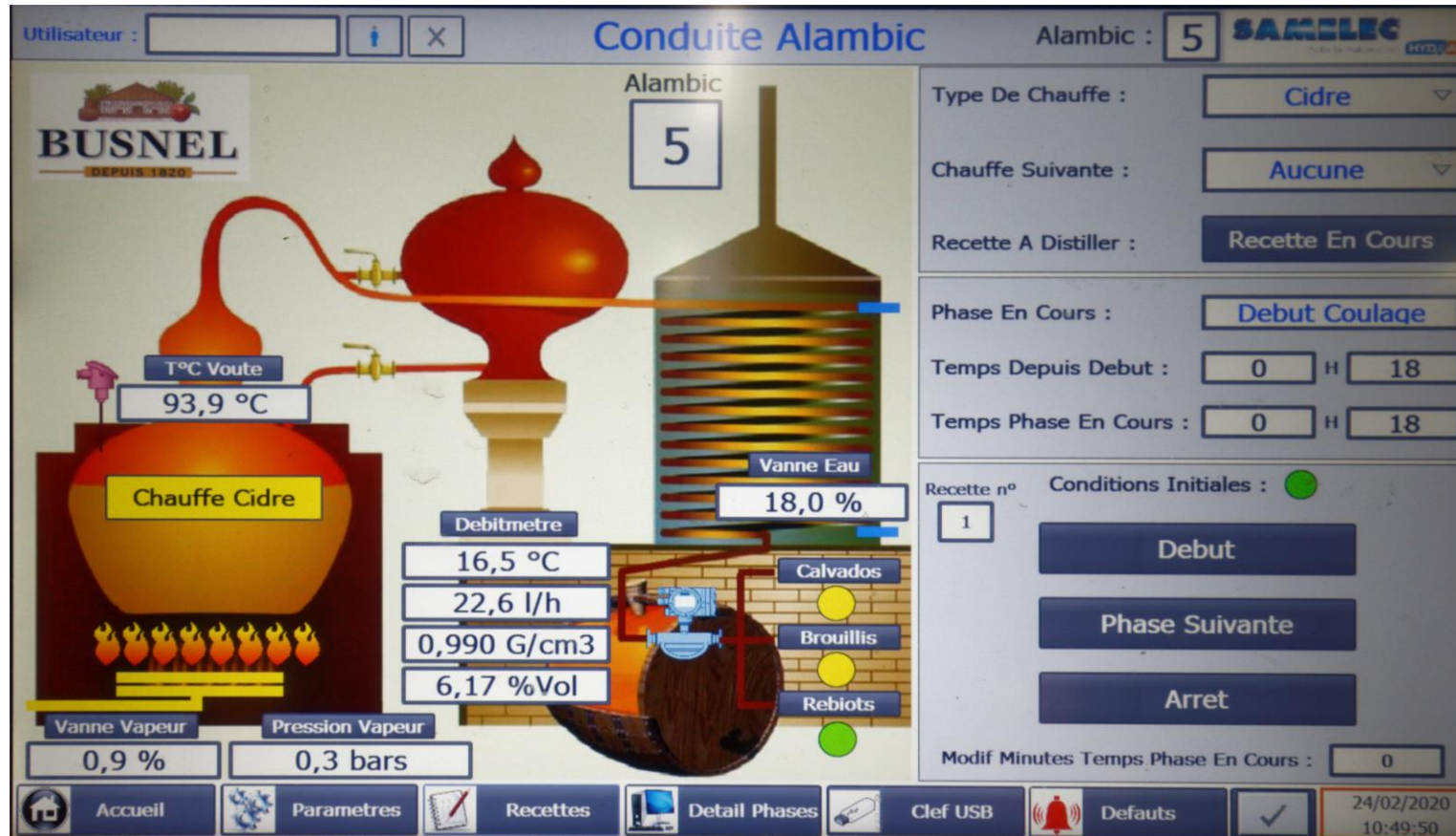
Distillations à repasse à BUSNEL avec alambic n°5 de 25 hL



Alambic chauffé à la vapeur équipé d'un débitmètre massiques Endress Hauser donnant en continu le TAV du distillat, sa température et son débit volumique.



Ecran de contrôle à BUSNEL (alambic n°5)



- Conduite automatisée
- Système développé par la société HYD&AU Automation.
- Un écran de contrôle permet de déclencher la distillation et de visualiser les paramètres.

Echantillonnage :

- Cidre et fractions (T, B, Q,R) d'une chauffe de cidre
- Brouillis mis en œuvre et fractions (T, C, S, Q, R) d'une bonne chauffe

Evolution des paramètres durant les chauffes à BUSNEL

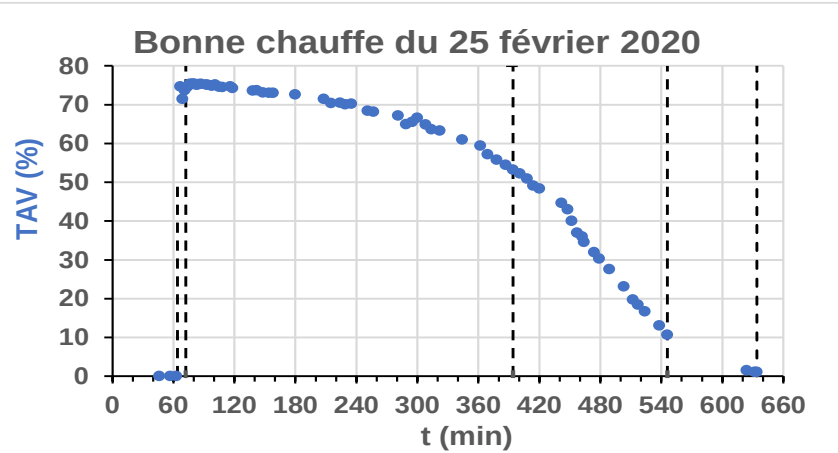
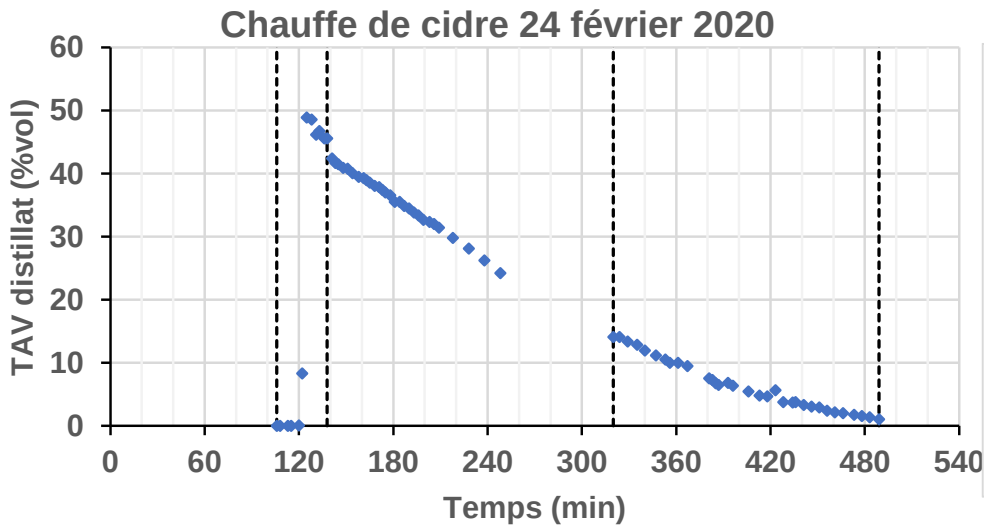


2 335 L cidre 6% vol

T :15,2 L 48,7%vol ; B jusque 10% vol => 431 L 26,1% vol ;

Q jusque 1% vol => 277 L 5% vol

2 400 L de brouillis 28,3% vol

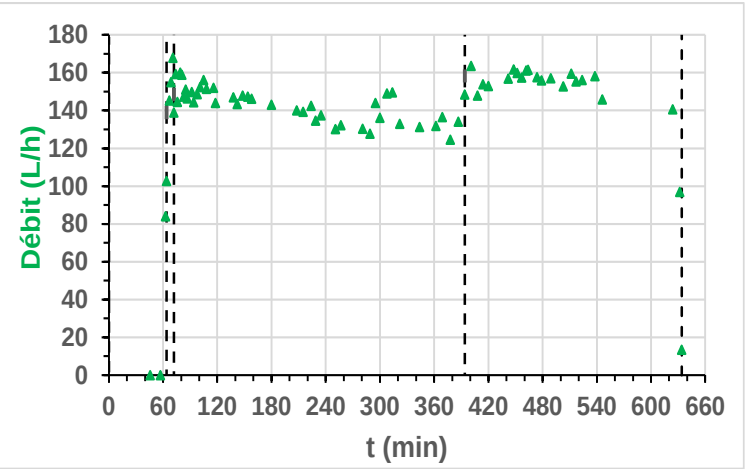
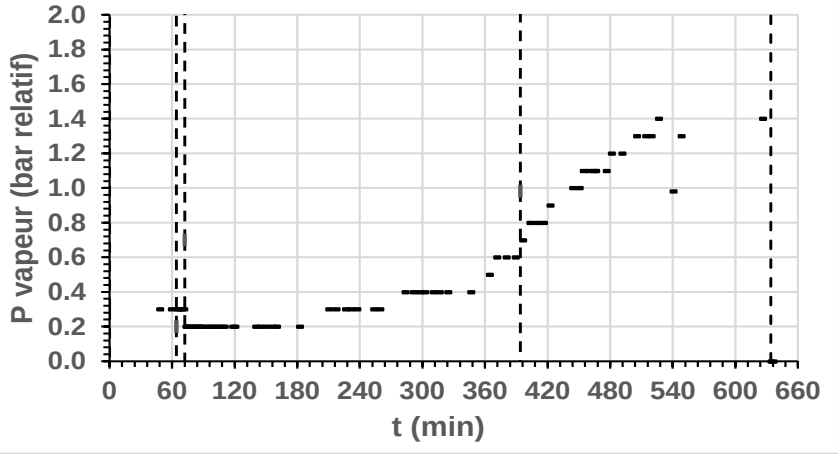
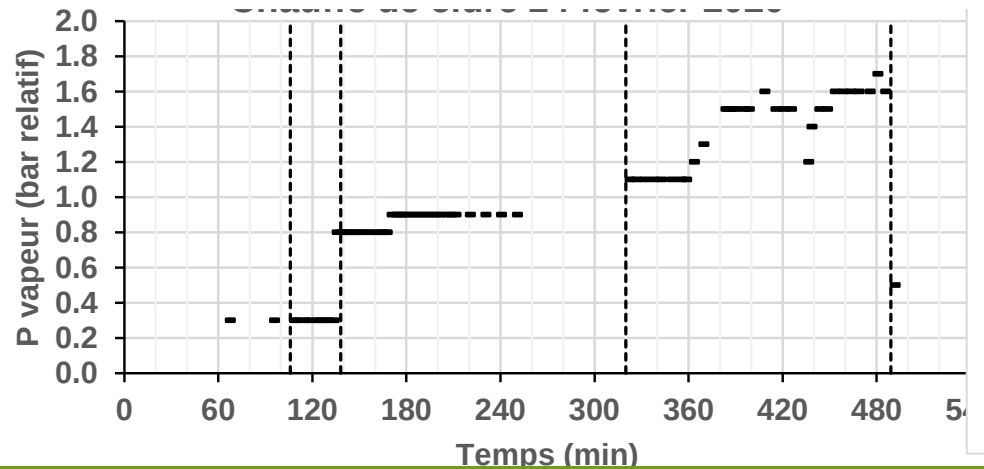


T :15,2 L 73,3%vol

C jusque 54% vol => 738 L 68,7% vol

S jusque 13% vol => 427 L 33,9% vol

Q jusque 1% vol => 192 L 4,6% vol



66 composés analysés dans

- **65 échantillons des essais à l'ARAC**
- **15 échantillons des essais à BUSNEL**

3 méthodes de dosage :

A : GC-FID avec injection directe

B : GC-FID après extraction liquide-liquide avec dichloromethane/pentane

C : HPLC UV-DAD avec injection directe pour les phénols

Les échantillons de cidre, petites eaux et résidus étaient préalablement distillés, après ajout pour les petites eaux et résidus d'éthanol pour être à la même teneur en éthanol que le cidre.

Toutefois, certains composés n'ont jamais été quantifiés et d'autres que dans quelques fractions, en particulier des esters et les aldéhydes

Composés quantifiés dans les échantillons (42/66)

Alcools (12/16)

methanol
propan-1-ol
2-methylpropan-1-ol (*isobutanol*)
2-methylbutan-1-ol (*amylic alcohol*)
3-methylbutan-1-ol (*isoamylic alcohol*)
butan-2-ol
butan-1-ol
hexan-1-ol (si [] > 10 g/hLAP)
2-phenylethanol
(Z)-hex-3-en-1-ol
pentan-1-ol
oct-1-en-3-ol
octan-1-ol
pentan-3-ol
6-methylhept-5-en-2-ol
prop-2-en-1-ol (*allyl alcohol*)

Aldehydes (5/7)

prop-2-enal (*acrolein*)
acetaldehyde
1,1-diethoxyethane (*acetal*)
furan-2-carbaldehyde (*furfural*)
2-methylpropanal (*isobutanal*)
nonanal
decanal

Phenols (4/6)

4-ethylcatechol
4-vinylphenol
4-vinylguaiacol
4-ethylphenol
4-ethylguaiacol
4-vinyl anisol

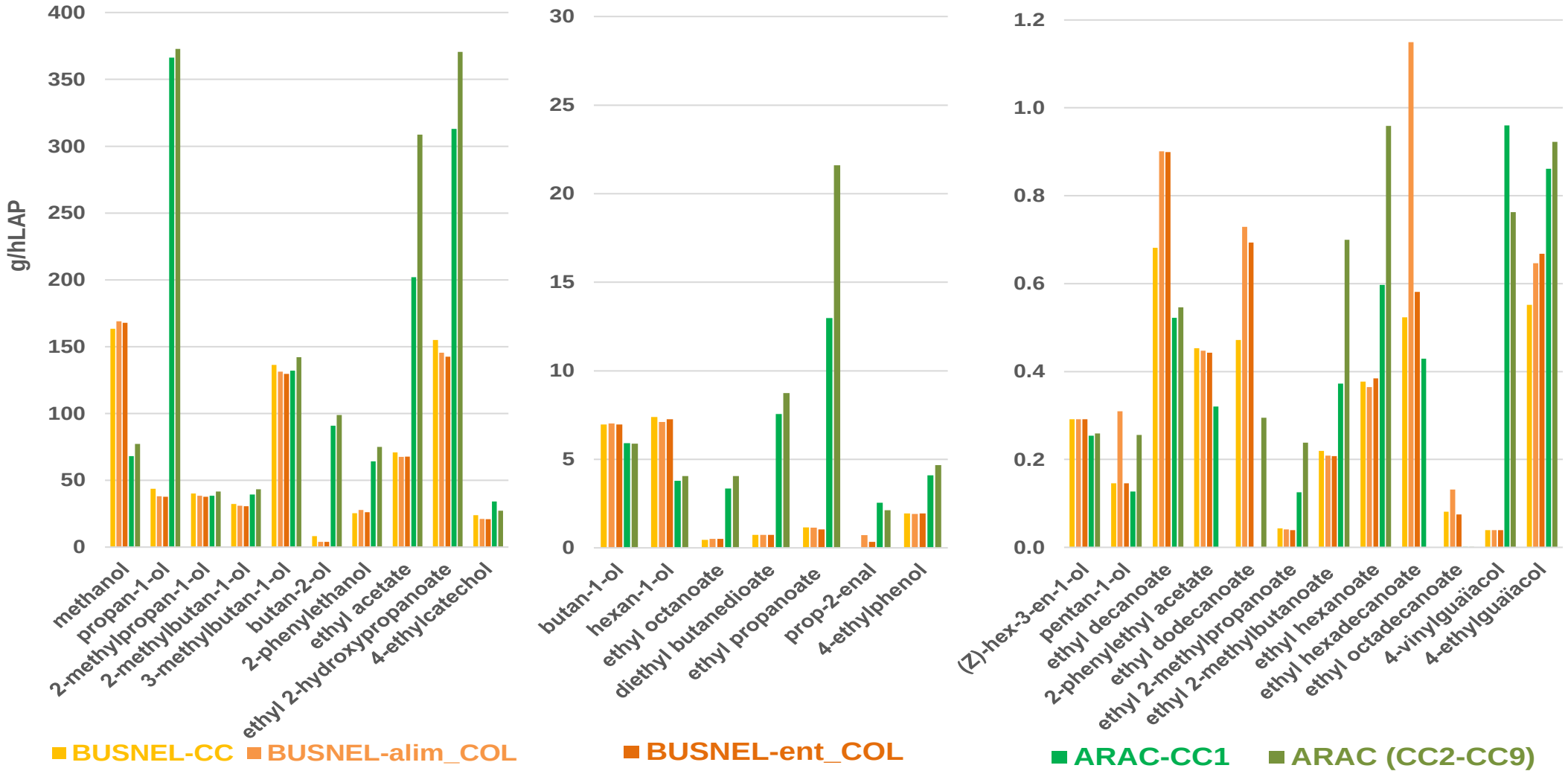
Esters (21/37)

ethyl formate
ethyl acetate
ethyl butanoate (*ethyl butyrate*)
3-methylbutyl acetate (*isoamyl acetate*)
ethyl 2-hydroxypropanoate (*ethyl lactate*)
ethyl octanoate (*ethyl caprylate*)
ethyl decanoate (*ethyl caprate*)
diethyl butanedioate (*diethyl succinate*)
1-phenylethyl acetate
2-phenylethyl acetate
ethyl dodecanoate (*ethyl laurate*)
ethyl 3-hydroxybutanoate
ethyl 2-hydroxyhexanoate
ethyl furan-2-carboxylate (*ethyl fuorate*)
ethyl propanoate (*ethyl propionate*)
ethyl 2-methylpropanoate (*ethyl isobutyrate*)
2-methylpropyl acetate (*isobutyl acetate*)

Esters suite

butyl acetate
ethyl 2-methylbutanoate
ethyl 3-methylbutanoate (*ethyl isovalerate*)
ethyl pentanoate (*ethyl valerate*)
pentyl acetate (*amyl acetate*)
ethyl hexanoate (*ethyl caproate*)
[(Z)-hex-3-enyl]acetate
hexyl acetate
ethyl heptanoate
ethyl 3-methylsulfanyl propanoate
ethyl benzoate
3-methylbutyl octanoate (*isoamyl caprylate*)
2-methylpropyl decanoate (*isobutyl caprate*)
3-methylbutyl decanoate (*isoamyl caprate*)
2-phenylethyl hexanoate (*2-phenylethyl caproate*)
ethyl tetradecanoate (*ethyl myristate*)
3-methylbutyl dodecanoate (*isoamyl laurate*)
2-phenylethyl octanoate (*2-phenylethyl caprylate*)
ethyl hexadecanoate (*ethyl palmitate*)
ethyl octadecanoate (*ethyl stearate*)

Comparaison des compositions de cidre en g/hLAP (cidres à 6,0 ; 7,0 et 7,2%vol)



- **Cidre essais à l'ARAC** (en vert) très concentré en butan-2-ol, ethyl acetate, ethyl propanoate, prop-2-enal, ethyl 2-methylbutanoate, ethyl hexanoate, 4-vinylguaiacol
- **Cidre essais à BUSNEL** (orange) plus concentré en méthanol, ethyl decanoate, ethyl dodecanoate, ethyl hexanoate

Démarche d'exploitation des résultats

Chauffes de cidre

Essais à l'ARAC (9 CC)

- Calcul des moyennes et écart types sur CC2-CC9 des fractions T, B, Q, PE, R.
- A partir des moyennes de concentration (mg/L) et des volumes moyens, calcul de la masse de chaque composé dans chaque fraction et vérification des bilans de matière
- calcul des répartitions

Essai à Busnel (1 CC)

- A partir des concentrations et volumes, vérification de la cohérence des bilans de matière
- Calcul répartition entre les fractions

Bonnes chauffes

Essais à l'ARAC (2 BC)

- A partir des concentrations et volumes, vérification de la cohérence des bilans de matière
- Calcul répartition entre les fractions

Essai à Busnel (1 CC)

- A partir des concentration et volumes, vérification de la cohérence des bilans de matière
- Calcul répartition entre les fractions

Composition des fractions chauffées (CC2-CC9) et bilan de matière



	Chaudière	T	Br	Q	PE	R	Ecart bilan
TAV (%vol)	7.2	52.3	32.6	6.3	1.9	0.1	-2.0%
Alcohols (mg/L)							
methanol	56.0	255.7	214.1	88.5	49.7	5.2	-0.4%
propan-1-ol	270.1	2 651.7	1 199.2	83.8	17.1	8.2	0.4%
2-methylpropan-1-ol	30.1	512.3	128.6	4.7	5.1	5.2	17%
2-methylbutan-1-ol	31.3	627.9	129.7	0.8	0.8	0.9	9%
3-methylbutan-1-ol	103.0	1 869.0	452.0	10.1	11.1	11.3	16%
butan-2-ol	71.5	1 309.3	311.1	4.5	4.9	5.0	13%
butan-1-ol	4.3	52.0	19.3	0.5	0.5	0.5	10%
hexan-1-ol	2.9	58.9	11.9	0.4	0.4	0.4	16%
2-phenylethanol	54.3	47.7	93.8	127.5	129.5	40.7	9%
(Z)-hex-3-en-1-ol	0.2	1.5	0.8	0.2	0.2	0.2	68%
pentan-1-ol	0.2	2.9	0.8	0.1	0.1	0.1	41%
prop-2-en-1-ol	5.5	29.9	22.5	6.3	1.9	0.9	6%
Esters (mg/L)							
ethyl acetate	223.5	9 877.1	436.3	17.8	19.5	20.0	14%
3-methylbutyl acetate	1.2	58.9	1.0	0.4	0.3	0.2	12%
ethyl 2-hydroxypropanoate	268.5	405	551	483	505	108	-13%
ethyl octanoate	2.9	54.7	2.8	1.5	1.4	0.3	-40%
ethyl decanoate	0.4	19.7	0.1	0.2	0.2	0.2	24%
diethyl butanedioate	6.3	12.0	16.7	12.1	8.8	1.5	-13%
2-phenylethyl acetate	0.2	1.0	0.1	0.1	0.1	0.04	-67%
ethyl 3-hydroxybutanoate	0.3	2.4	1.0	0.5	0.1	0.3	76%
ethyl propanoate	15.6	591.4	5.9	3.6	1.8	0.1	-28%
Aldehydes (mg/L)							
acetaldehyde	4.0	111.2	19.1	6.6	3.4	4.5	124%
1,1-diethoxyethane	1.9	121.5	8.7	1.3	1.2	1.4	139%
2-methylpropanal	0.2	4.7	0.6	0.4	0.3	0.1	112%
Phenols (mg/L)							
4-ethylcatechol	19.6	8.6	0.3	0.4	0.6	29.5	0%
4-ethylphenol	3.4	4.6	7.4	8.2	7.1	1.7	2%
4-ethylguaiacol	0.7	1.6	2.1	1.2	0.7	0.0	-18%
4-vinylanisol	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	99%

Valeurs en rouge : concentrations < LQ (Limite Quantification)

En italique, composés dont l'écart de bilan > 20%

Bilan cohérents pour 17 composés / 28 quantifiés =>

- Trop souvent < LQ (valeurs en rouge)

Très forte concentration de certains composés dans la fraction de tête recyclée :

- propan-1-ol
- 3-methylbutan-1-ol
- Butan-2-ol
- Ethyl acetate

Perte dans (PE + Résidu)

- 2-phenylethanol
- Ethyl-2-hydroxypropanoate
- 4-ethylcatechol

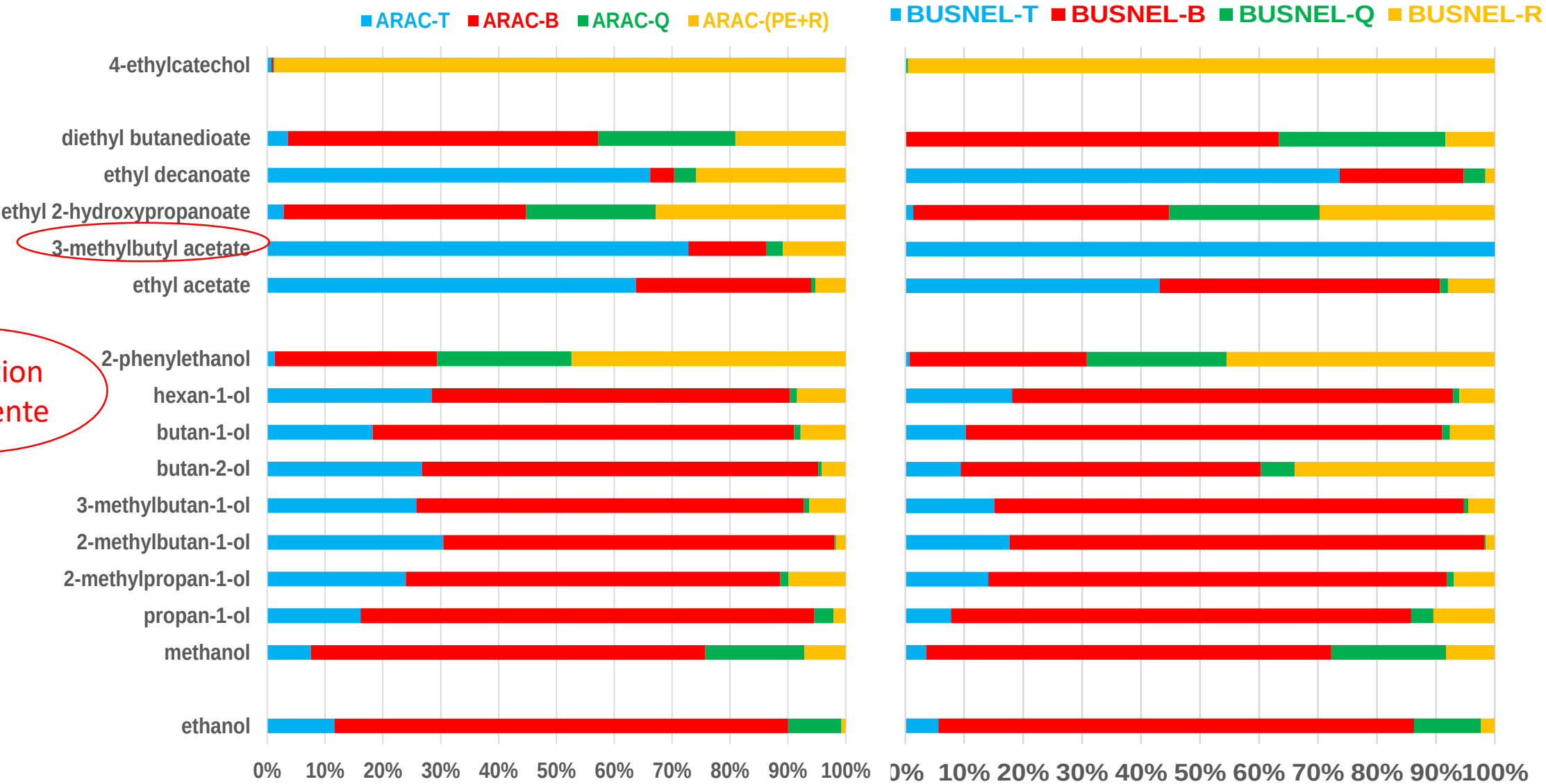
[ethyl 2-hydroxypropanoate] trop forte

- Spaho (2017) recommande < à 154 mg/L

Répartition des composés communs lors des Chauffes de Cidre



avec différence de bilan matière <20%

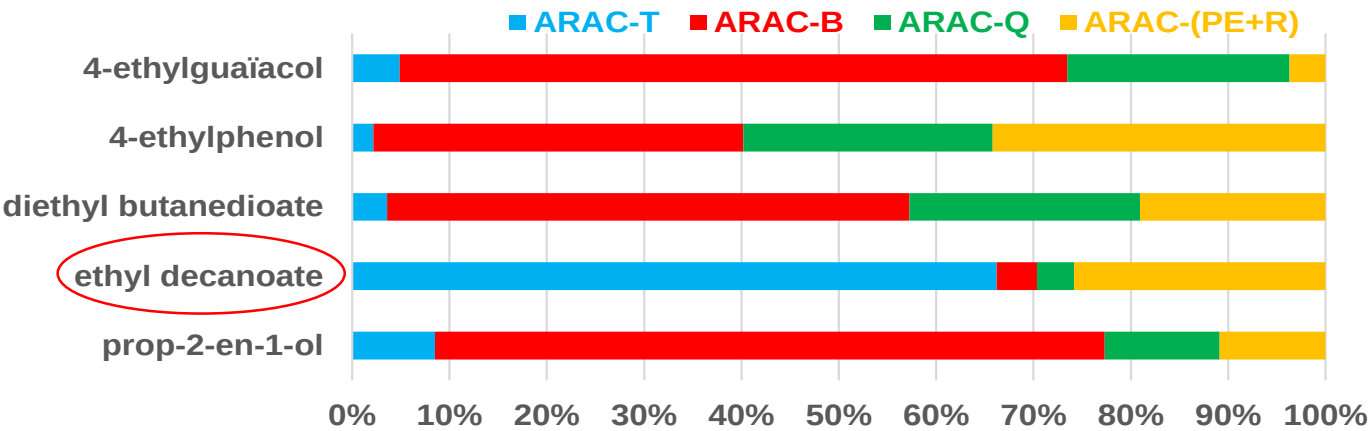


Répartition incohérente

Répartition des composés spécifiques lors des CC

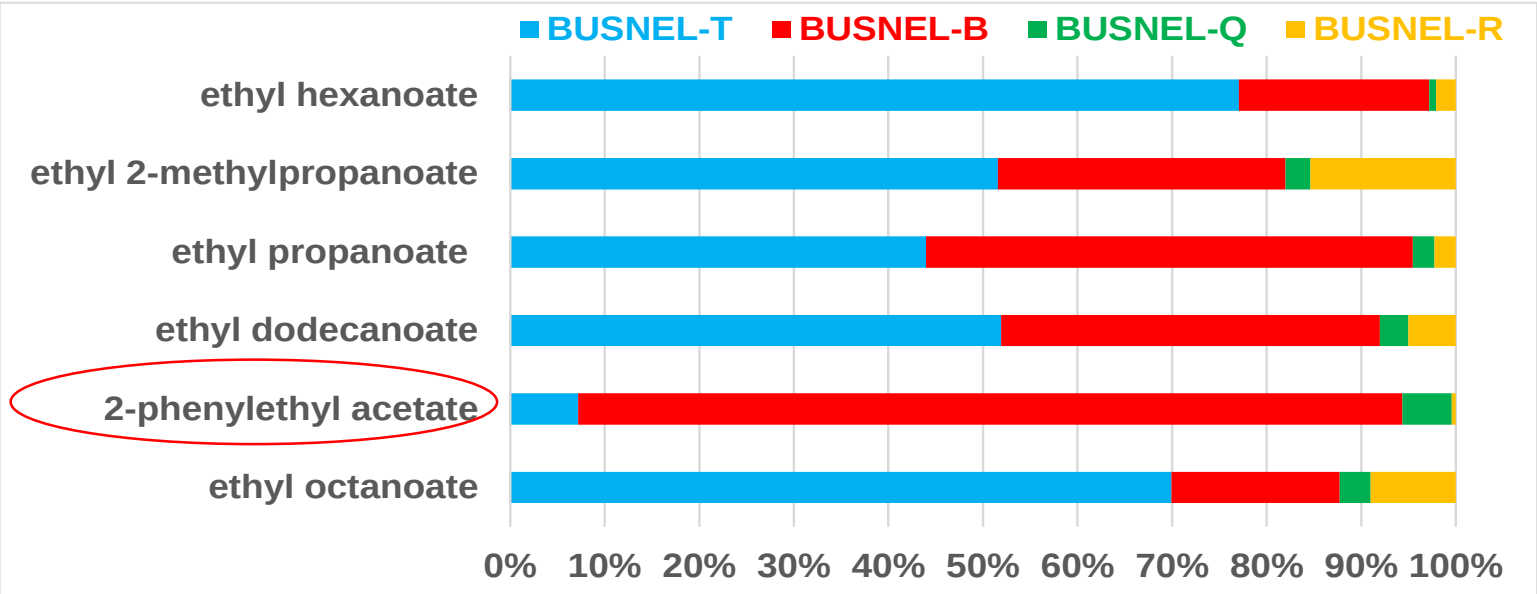


avec différence bilan matière < 20%



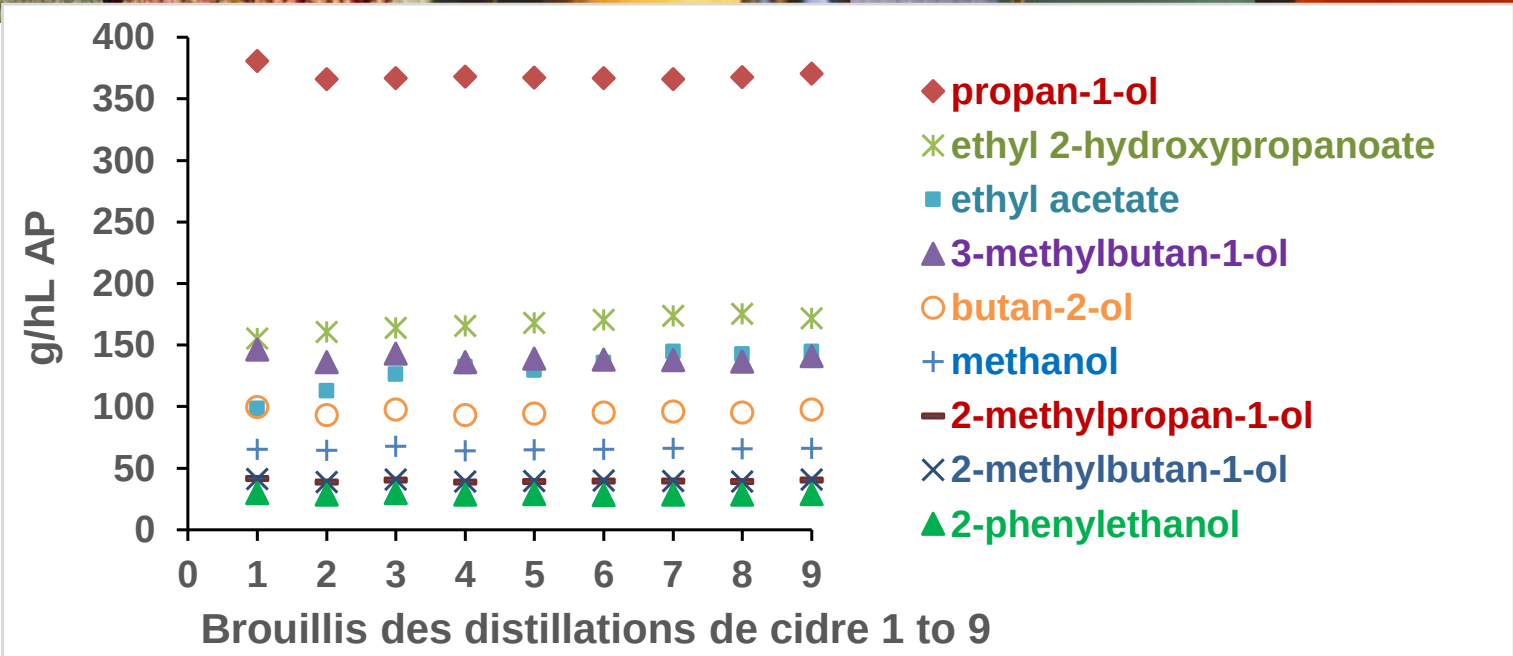
ARAC

Répartition incohérente



BUSNEL

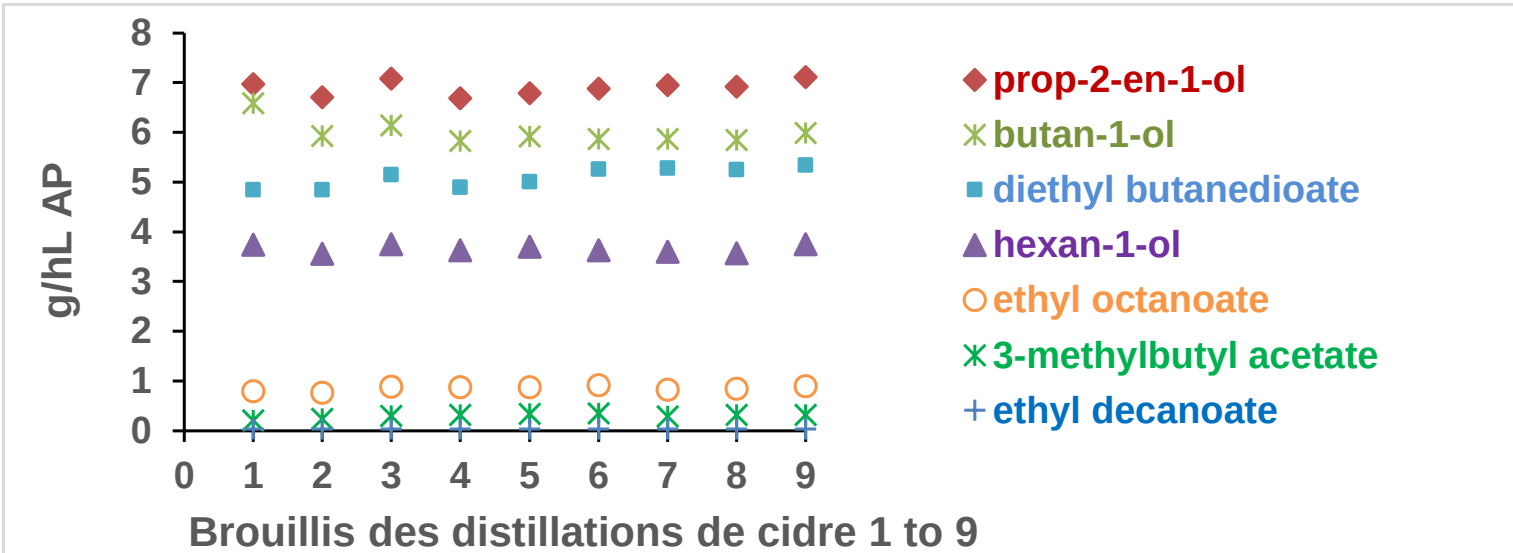
Concentration des composés dans le brouillis au fil des chauffe de cidre



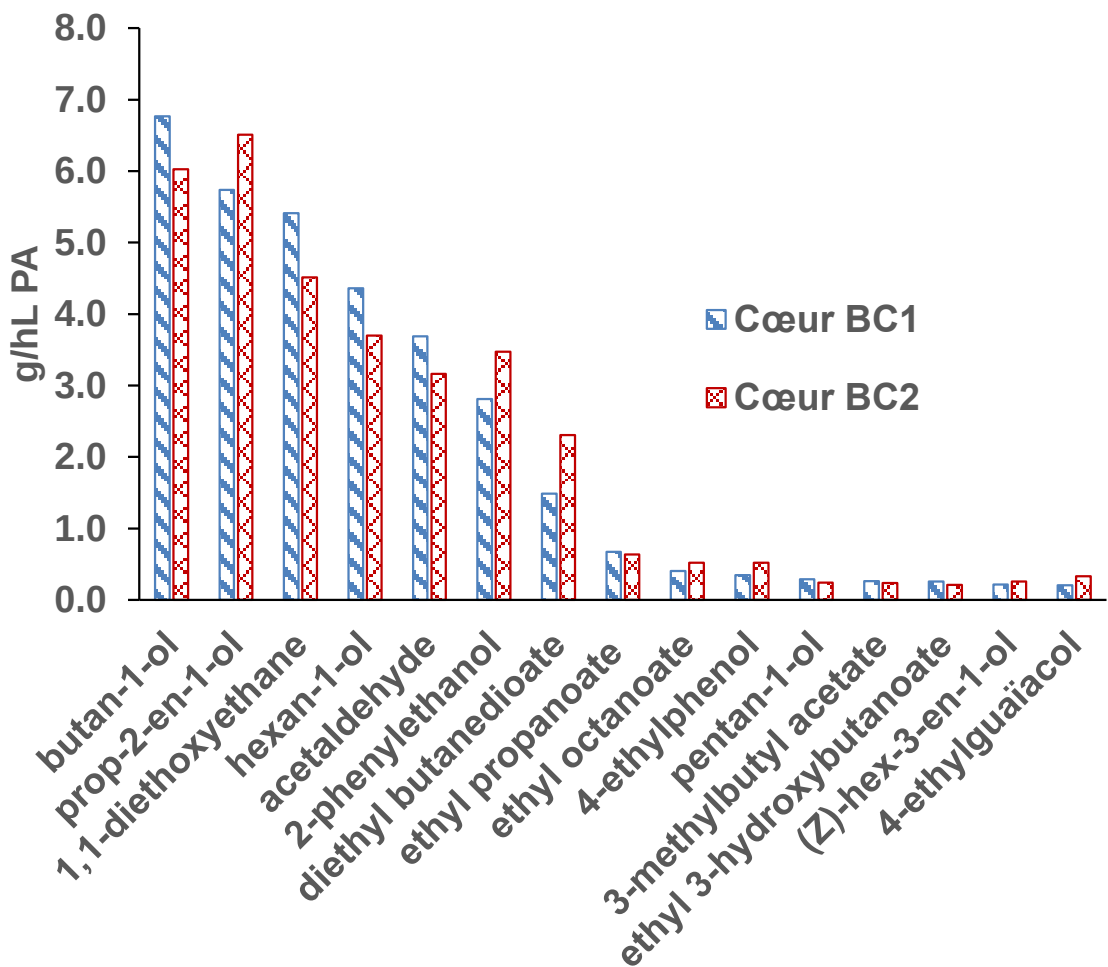
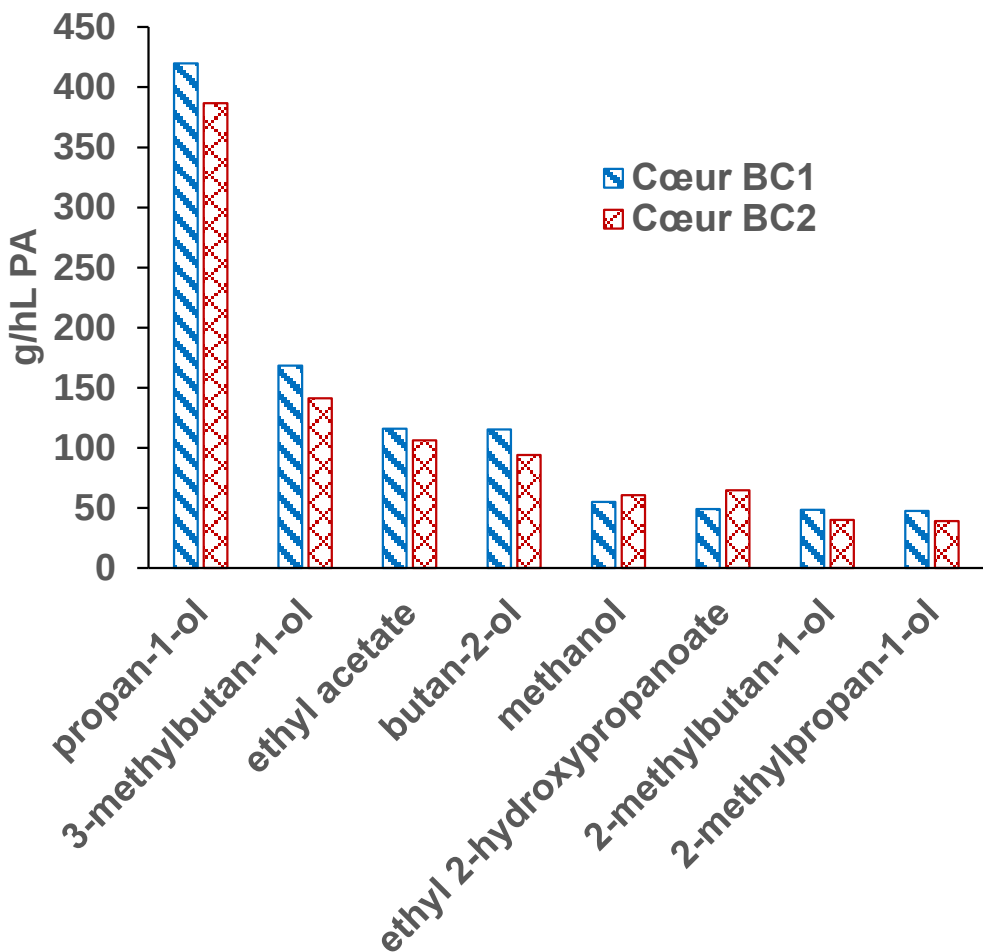
ARAC

Malgré les recyclages

- de $(T+Q)_{CC}$ à partir CC2
- et $(T+Q)_{BC}$ à partir CC6, relativement peu de variations de concentration



Comparaison des compositions BC1 et BC2



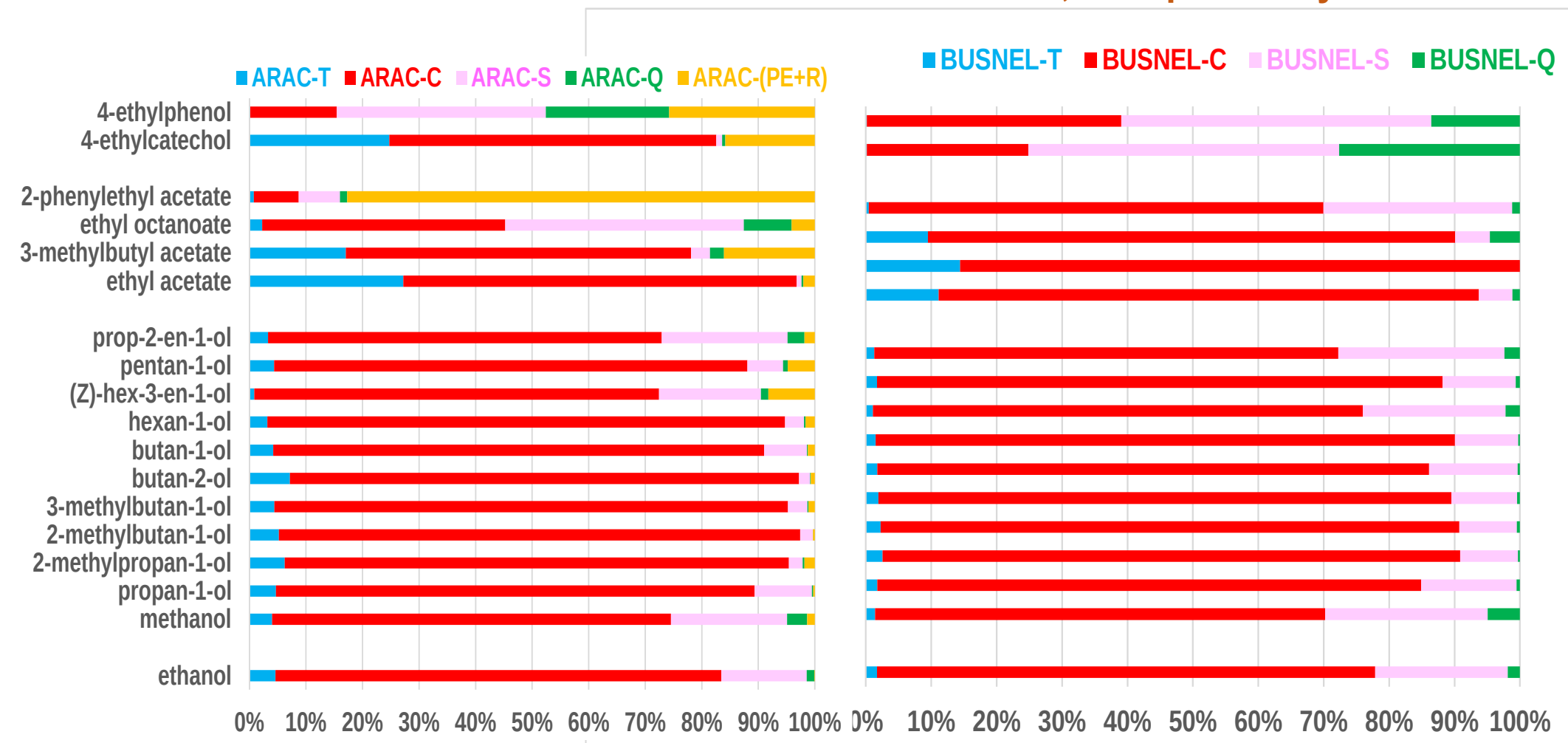
Avec le recyclage des secondes, augmentation visible de la concentration des composés de queue

Répartition des composés communs lors des BC



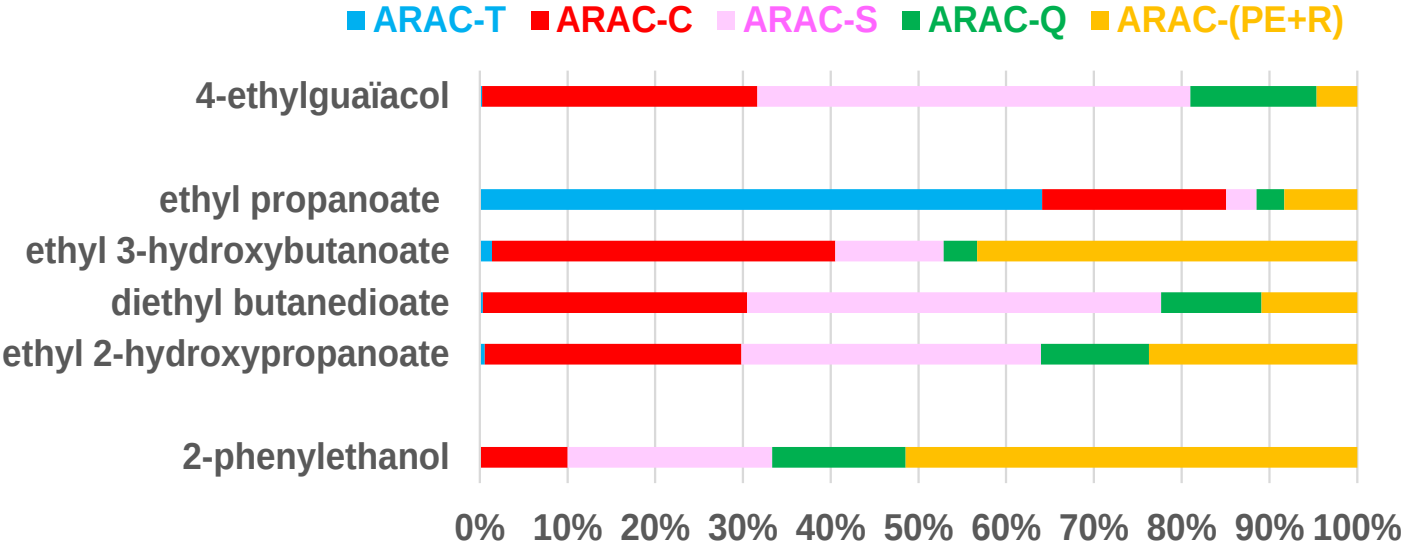
avec différence de bilan matière <20%

Pour Busnel, manque l'analyse du résidu

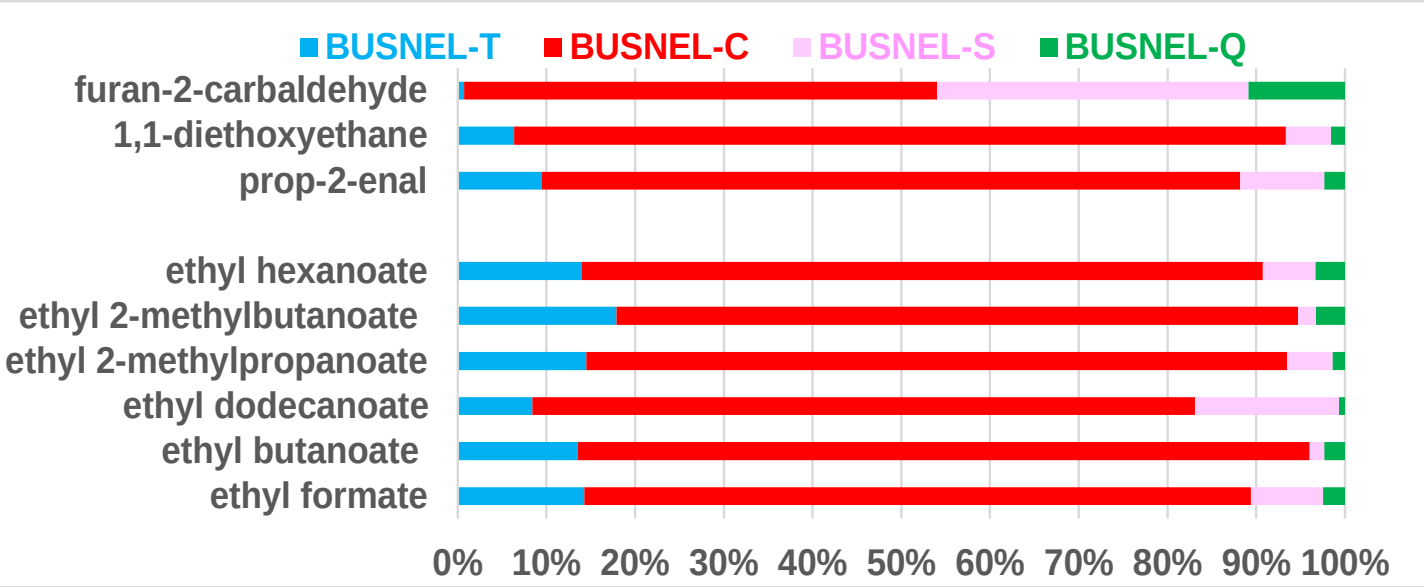


Bonne cohérence des répartitions sauf ethyl octanoate (erreur pour ARAC), 2-phenylethyl acetate (erreur pour BUSNEL), 4-ethylcatechol, 4-ethyphenol

Répartition spécifiques des composés lors des BC avec différence bilan matière < 20%

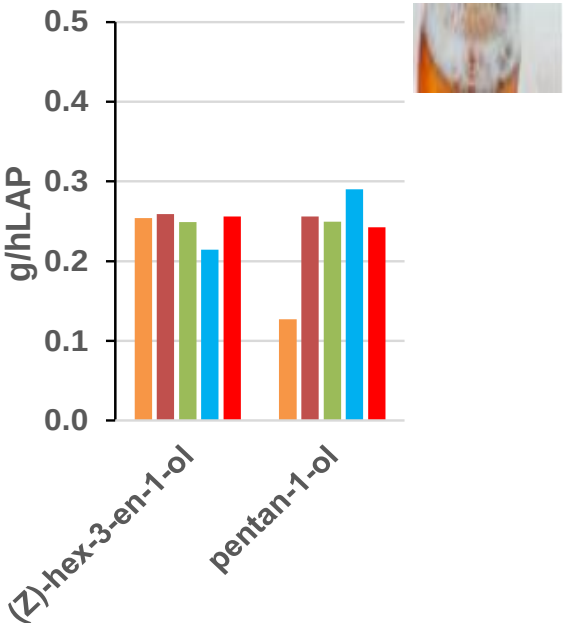
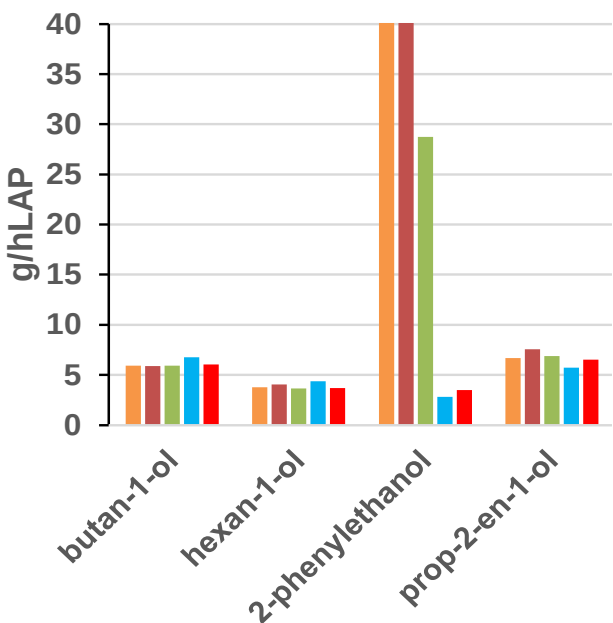
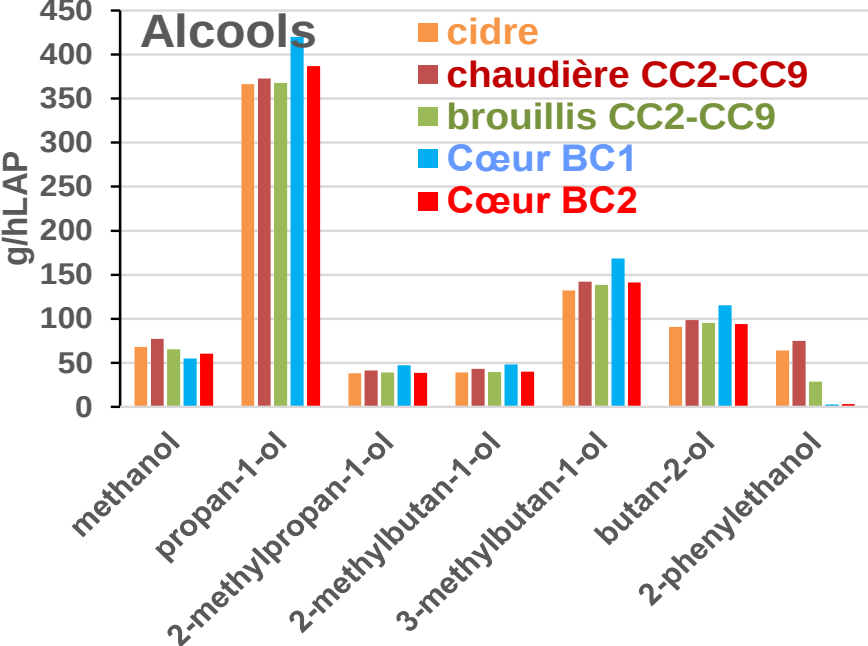


ARAC

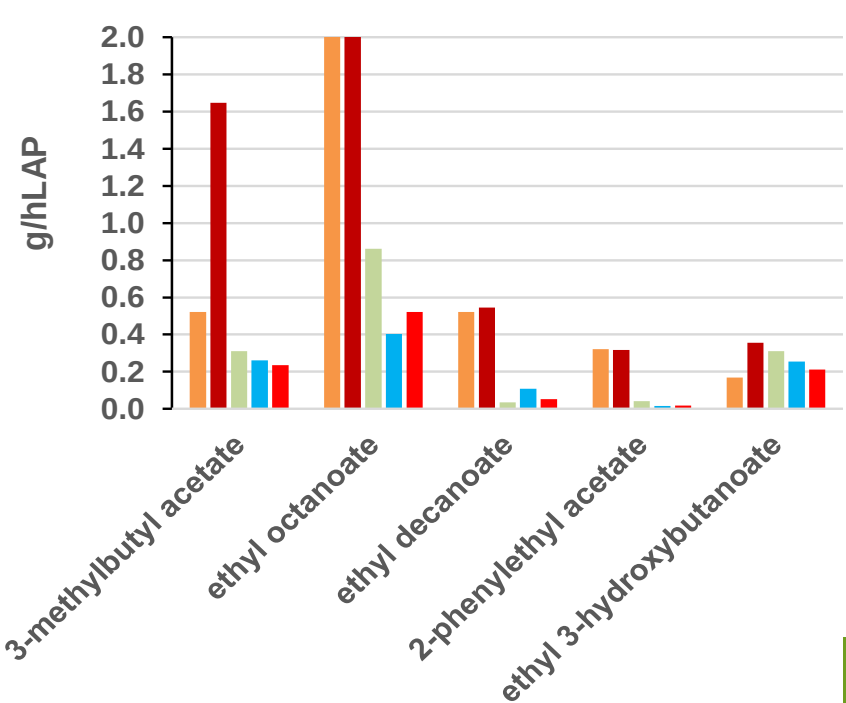
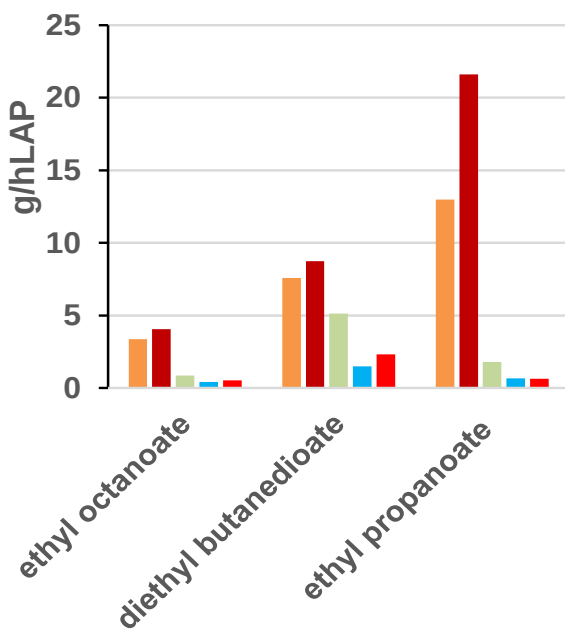
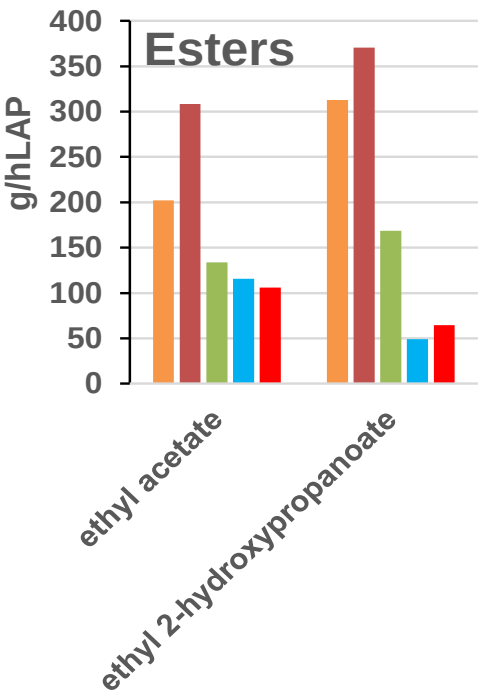


BUSNEL
Sans prise en
compte du résidu

ARAC : comparaison des concentrations en g/hLAP

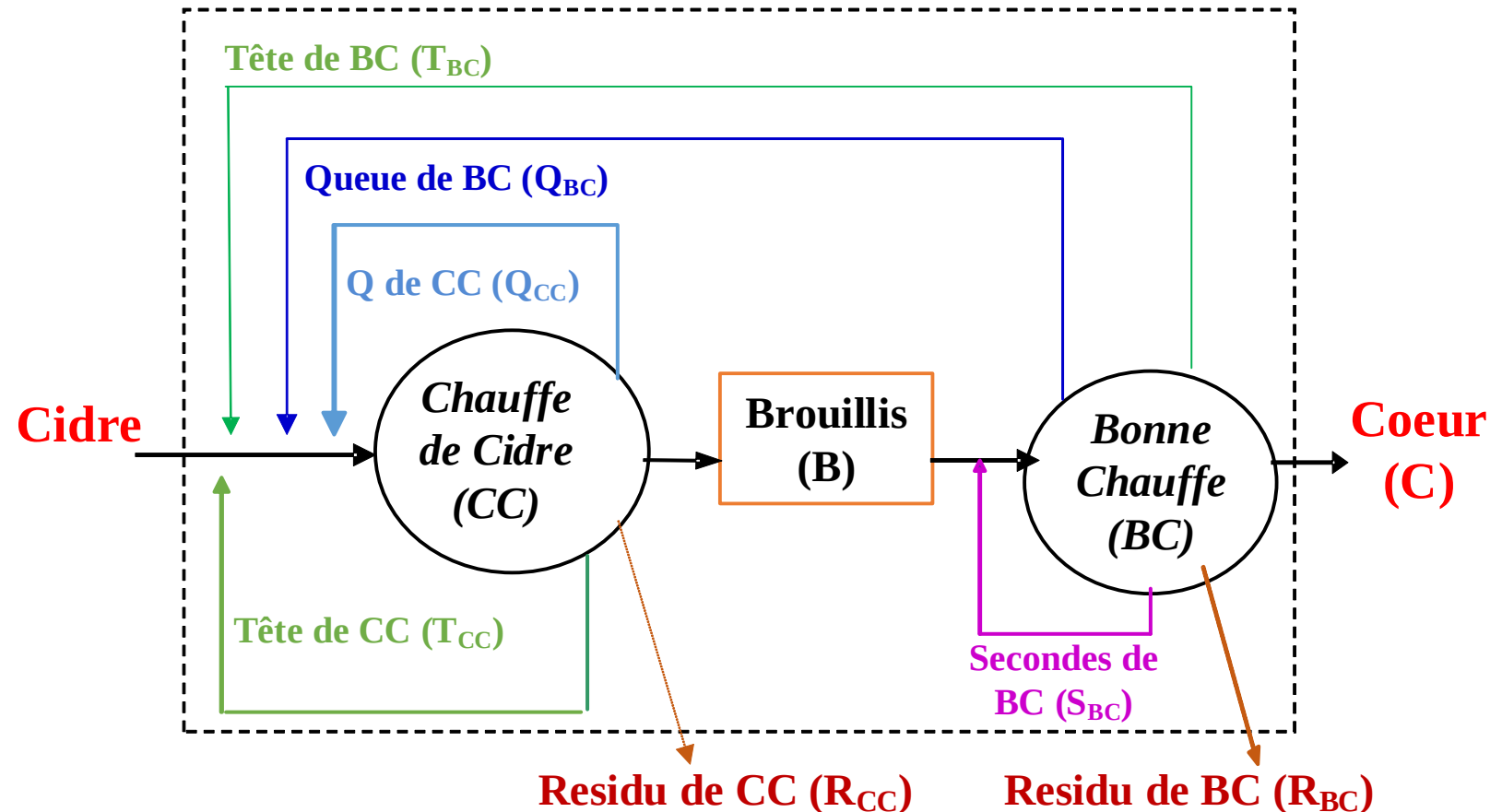


[alcools] = C^{te} sauf perte forte
2-phenylethanol,
↓ [esters] d'intérêt et de défauts



Composition du cœur en fonction de celle du cidre et des répartitions

Comment déterminer la composition du cœur à partir de celle du cidre ?

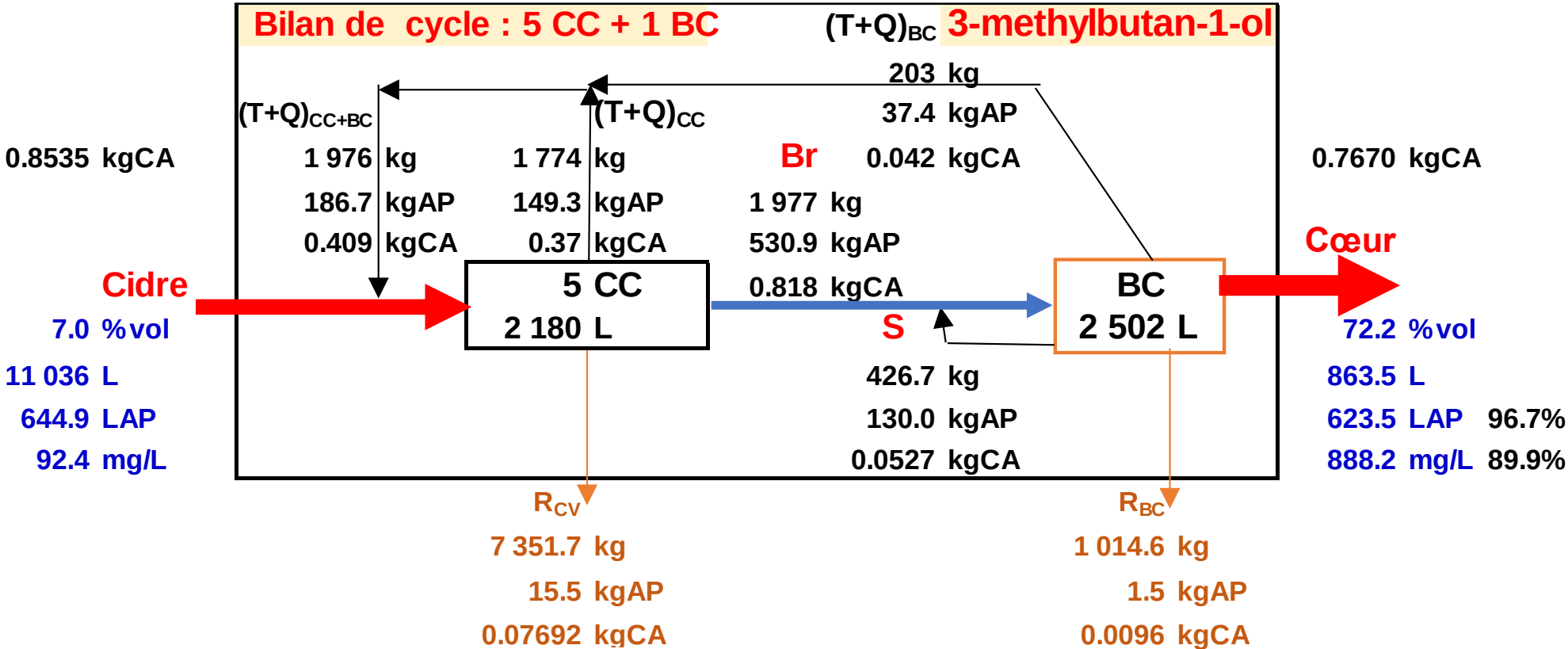


En supposant que l'on connaisse la répartition des composés lors de la CC et de la BC, en supposant que les fractions T_{CC} et Q_{CC} sont recyclées la CC d'après et les fractions T_{BC}

Composition du cœur en fonction de celle du cidre et des répartitions

Hypothèses : Composition cidre connue

- Répartitions des composés lors de la CC et de la BC connues
- $(T_{CC}+Q_{CC})$ recyclé CC d'après $(T_{BC}+Q_{BC})$ recyclé par 1/5^{ème} dans chaque CC suivante



ethanol	96.7%
methanol	87.4%
propan-1-ol	96.9%
2-methylpropan-1-ol	84.2%
2-methylbutan-1-ol	97.1%
3-methylbutan-1-ol	89.9%
butan-2-ol	93.1%
butan-1-ol	88.5%
hexan-1-ol	86.1%
2-phenylethanol	4.2%
prop-2-en-1-ol	82.2%
ethyl acetate	78.0%
3-methylbutyl acetate	43.4%
ethyl 2-hydroxypropanoate	24.5%
ethyl octanoate	50.7%
ethyl decanoate	69.0%
diethyl butanedioate	42.2%
2-phenylethyl acetate	8.9%
ethyl propanoate	43.9%
1,1-diethoxyethane	26.23%
4-ethylcatechol	0.18%
4-ethylphenol	13.66%
4-ethylguaïacol	75.03%

Conclusion sur distillation à repasse

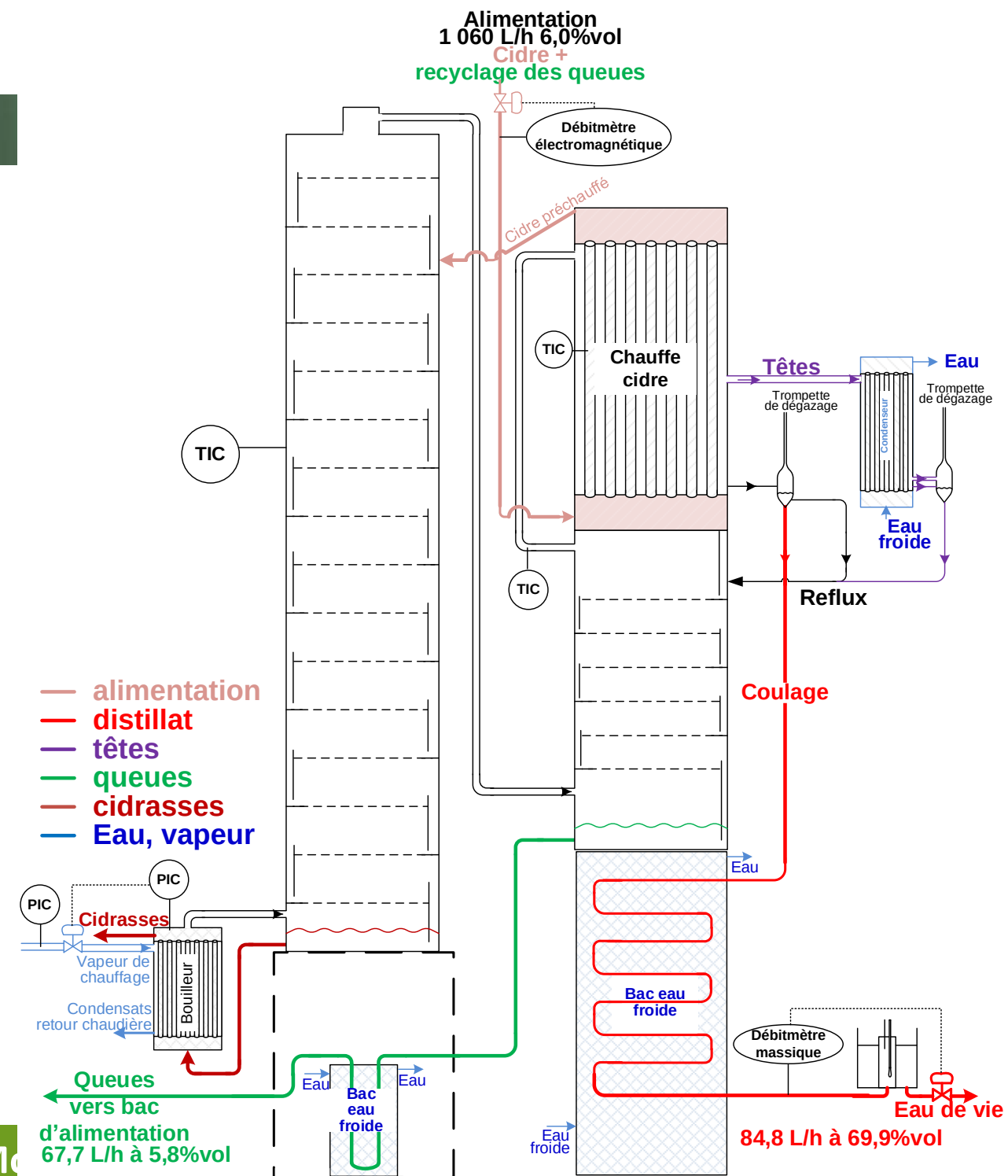


- Le cidre « piqué » des essais à l'ARAC présentait de très fortes concentrations en butan-2-ol, ethyl acetate, ethyl 2-hydroxypropanoate. De plus, élimination des premiers 0,2 L avant de prendre 1,4 L pour la fraction de tête.
- Pour l'essai à BUSNEL, pas d'échantillon du résidu de la Bonne Chauffe
- **Au niveau des répartitions**
 - Pour les alcools, à part pour le 2-phenylethanol, la distillation ne permet pas de modifier leur proportion par rapport à l'éthanol.
 - Les esters très volatils peuvent être éliminés en entrainant une fraction de tête plus ou moins importante. Si non, ils finissent dans le cœur.
 - Les aldéhydes en trop faibles concentrations pour conclure
 - Phénols avec également des concentrations très faibles
- En déterminant assez précisément la répartition des composés dans les différentes fractions, il est possible à partir de la composition du cidre mis en cœur, de déterminer la composition du cœur une fois le régime permanent établi.

Comparaison avec essai en colonne à BUSNEL

Distillation en colonne à BUSNEL (n°2)

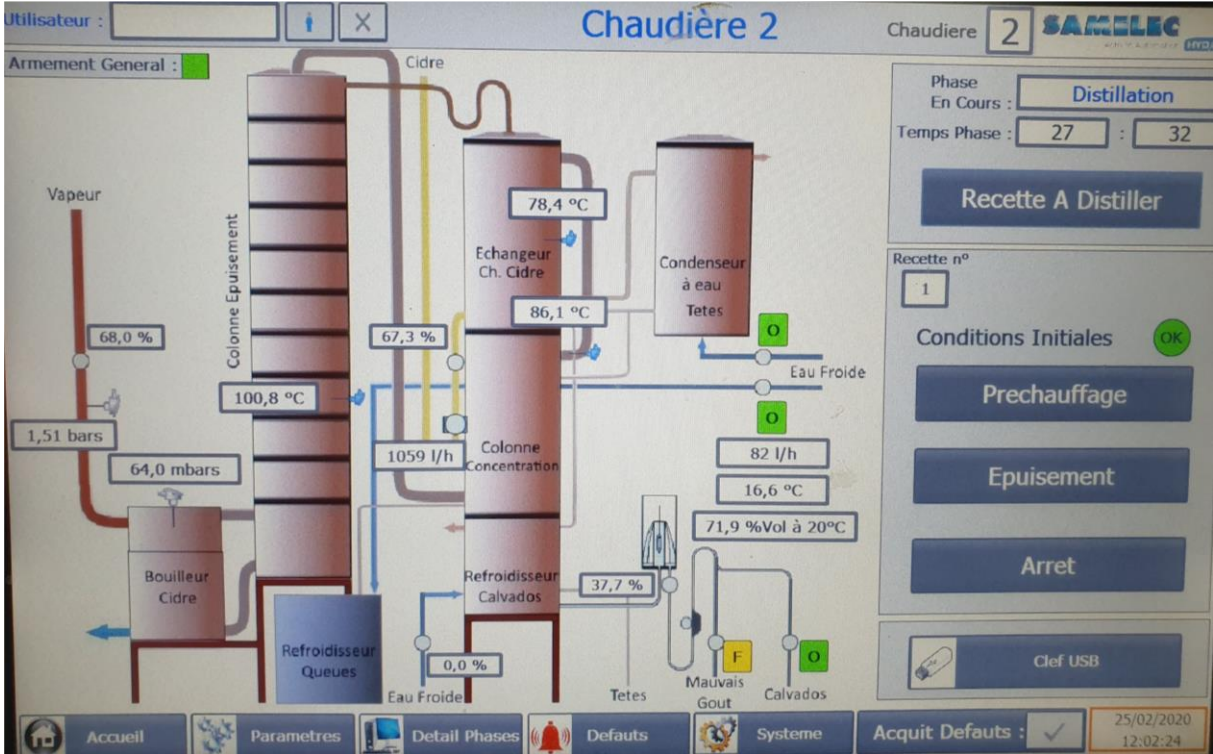
- Plateaux 60 cm de diamètre à calottes
- Alimentation par **cidre** + **queues** après préchauffage au 8^{ème} plateau
- Vapeur issue des 8 pl. épuisement passe dans 2 pl. mais peu d'effet car reflux dû qu'aux pertes thermiques.
- 9 plateaux de concentration.
- Débit distillat régulé par action sur la vanne. Reflux renvoyé en haut du tronçon de concentration.
- Fraction de vapeur du chauffe-cidre aspirée par échangeur alimenté par eau froide. Mise à l'atmosphère via trompette de dégazage et **têtes** dans reflux => pas d'extraction.
- Au bas tronçon de concentration, queues vers bac alimentation après refroidissement=> pas d'extraction et pas de mesure de débit.



Distillation en colonne - bilan



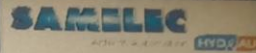
	L/h	TAV (%vol)	T (°C)	LAP/h
cidre	1 059.8	6.0		63.6
Alim colonne	1 127.2	6.0		
Distillat	84.8	69.9	17.3	59.3
Queues	67.4	5.8		3.9



Prélèvement des échantillons, repérage de la moyenne horaire et mesure du débit de queues après 31 h de fonctionnement

Utilisateur :  

Detail Phases

Chaudiere **2** 

Phase En Cours: **Distillation** Temps Phase En Cours: **31** : **46** [Visu Debitmetre](#)

Temps Phases

Prechauffage: **0** : **29** Distillation: **31** : **46** Epuisement: **0** : **0** Petites Eaux: **0** : **0**

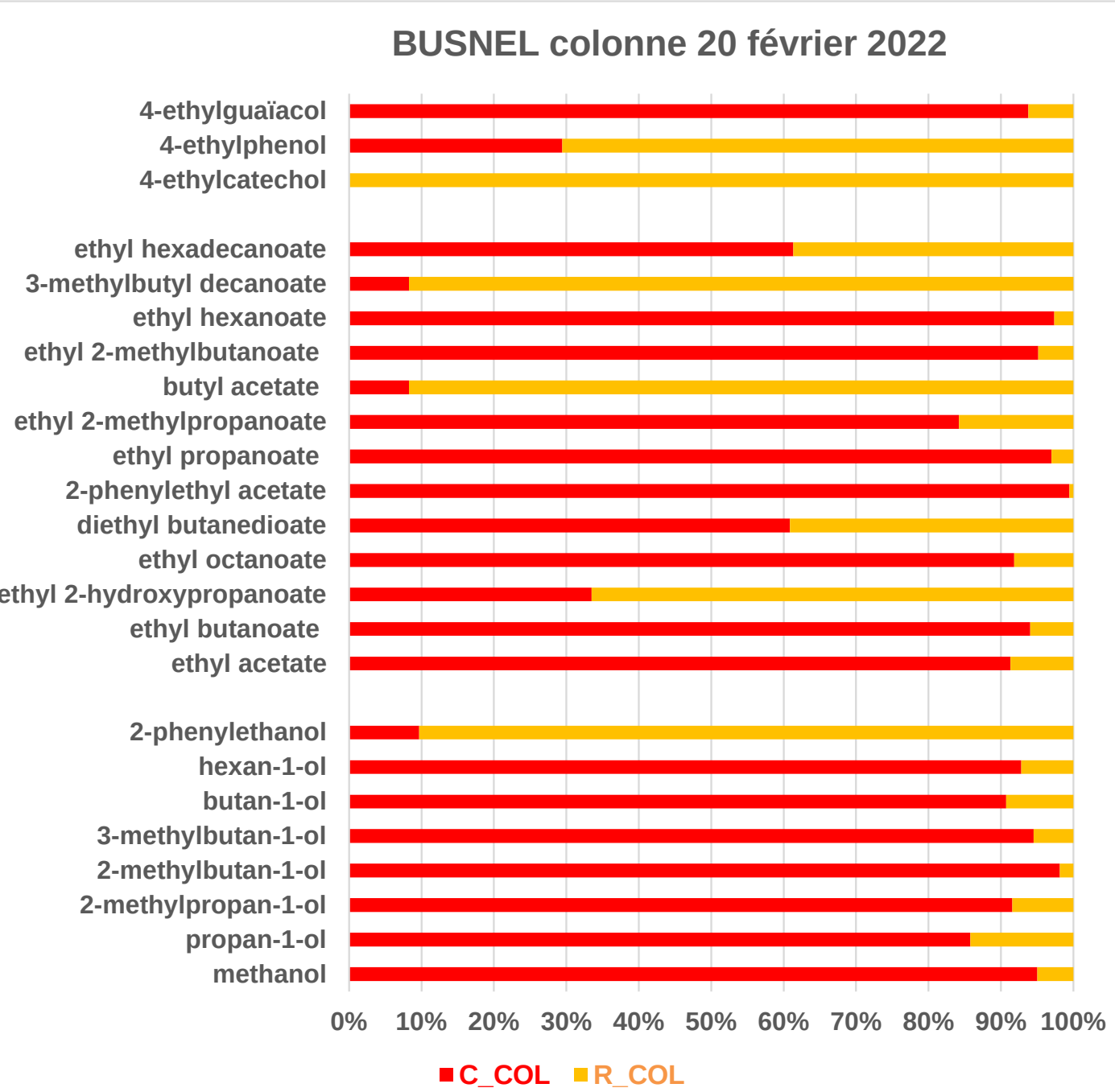
Mesures Phase En Cours

		Reel	Moyen	Mini	Maxi
Raz	Debit Cidre (L/h)	1065,4 L/h	1059,8 L/h	447,0 L/h	1674,9 L/h
Raz	Debit Calvados (L/h)	85,7 L/h	84,8 L/h	75,9 L/h	102,3 L/h
Raz	Temp. Calvados (°C)	17,1 °C	17,3 °C	15,2 °C	19,2 °C
Raz	TAV Calvados (% Vol)	70,8 %	69,9 %	47,7 %	72,5 %
Raz	Volume Cidre (l)	33646,2 L			
Raz	Vol. Calvados Total (l)	2692,2 L			
	Volume Alcool	1881,9 L			

Raz General **Historique**

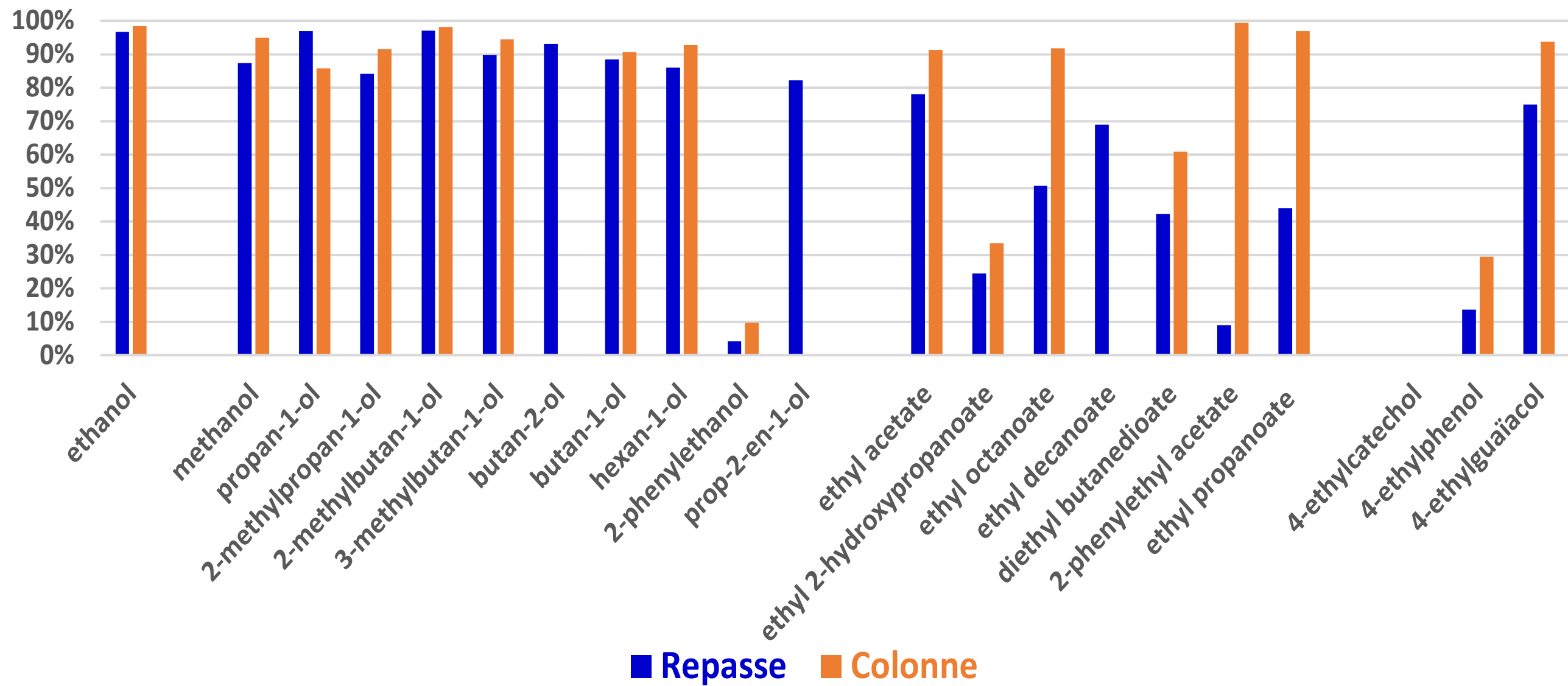
 **Accueil**  **Retour** 25/02/2020 16:15:40

Répartition des composés lors de la distillation en colonne



avec différence de bilan matière <20%

Comparaison des répartitions (repassse issue du régime établi après 8 BC)



Intérêt de la simulation. Tout d'abord en distillation à repasse

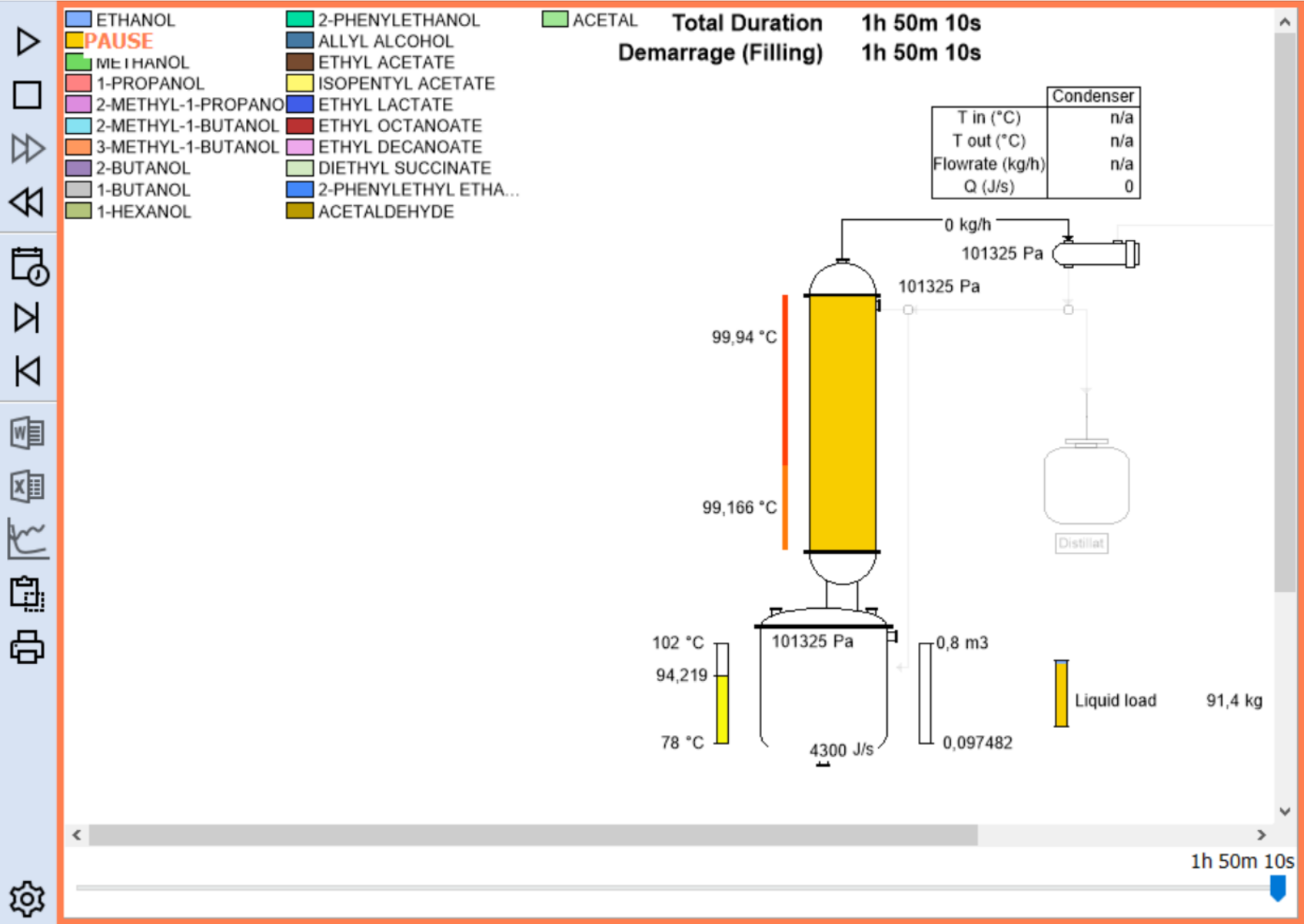


- Possibilité de visualiser le profil de concentration des composés volatils dont on connaît les données de volatilité en fonction de la teneur en éthanol du liquide bouillant.
- Pour cela nécessité de disposer :
 - ✓ Du suivi de la teneur en éthanol au cours du temps
 - ✓ De la masse de distillat récoltée au cours du tems
 - ✓ De la composition initiale de la solution mise en œuvre dans le bouilleur et de sa masse
- Possibilité de calculer la répartition des composés dans les différentes fractions
- Et donc possibilité de déterminer la composition du cœur que l'on peut obtenir à partir d'un cidre donné.

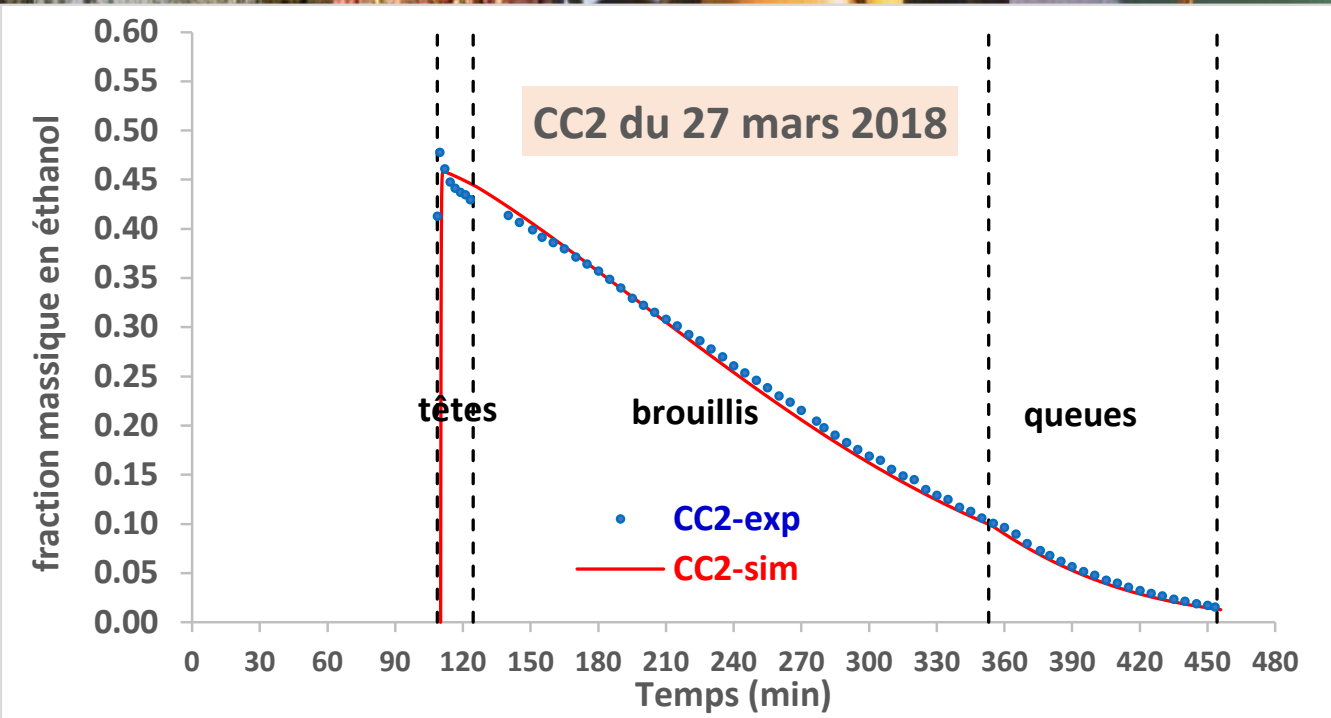
Composés dont on dispose des données d'équilibre et dont les essais expérimentaux ont prouvé leur validité

<i>Courbes confondues (18)</i>		<i>Courbes avec formes identiques mais léger décalage du maximum (7)</i>
Methanol	Ethyl hexanoate (caproate)	2-methyl-1-butanol 1-hexanol Furfural Ethyl lactate Isobutanoic acid Caproic acid Caprylic acid
1-propanol	Ethyl octanoate (caprylate)	
2-methyl-1-propanol	Ethyl decanoate (caprate)	
3-methyl-1-butanol	3-methylbutyl acetate (Isoamyl)	
(Z)-3-hexenol	Hexyl acetate	
2-phenylethanol	Acetaldehyde	
1-tetradecanol	1,1-diethoxy-ethane	
Ethyl acetate	Acetic acid	
Ethyl butanoate	Isovaleric acid	

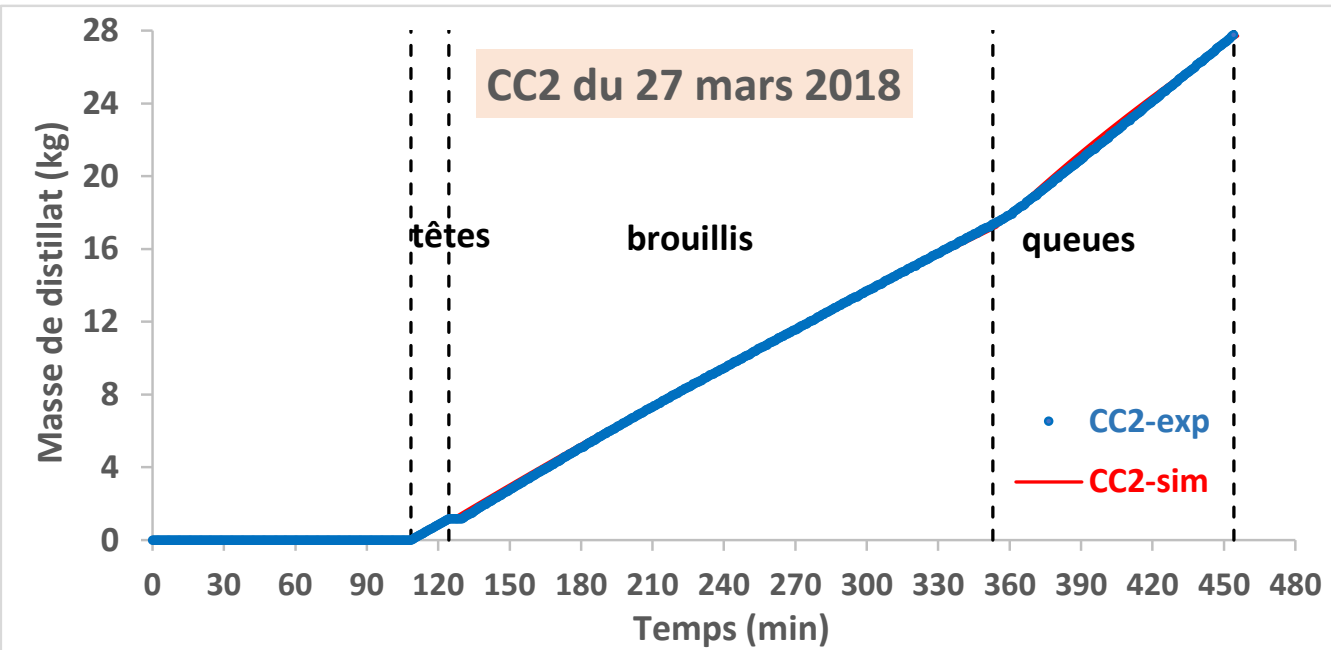
Simulation à l'aide de la distillation à repasse BatchColumn de ProSim®



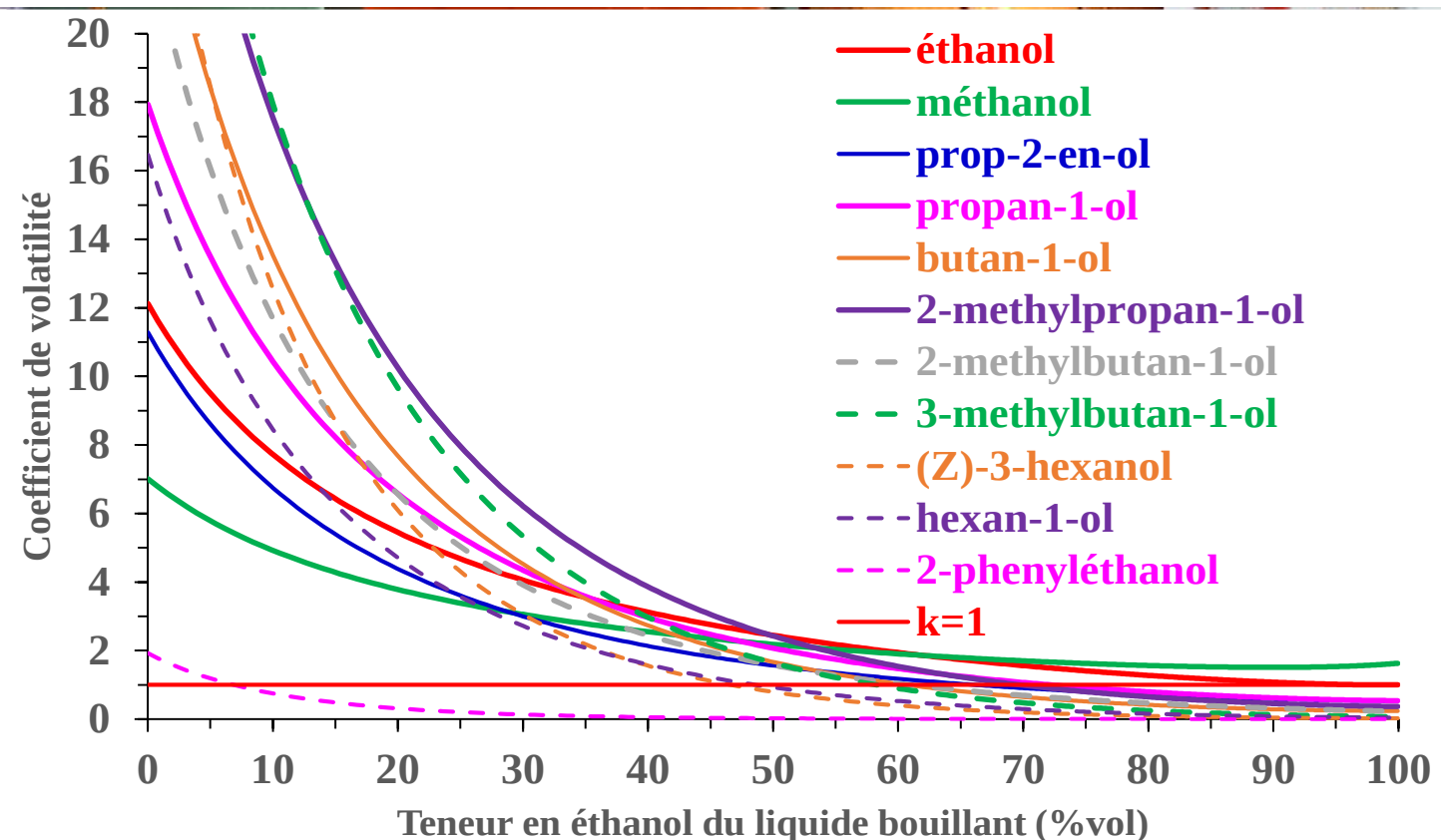
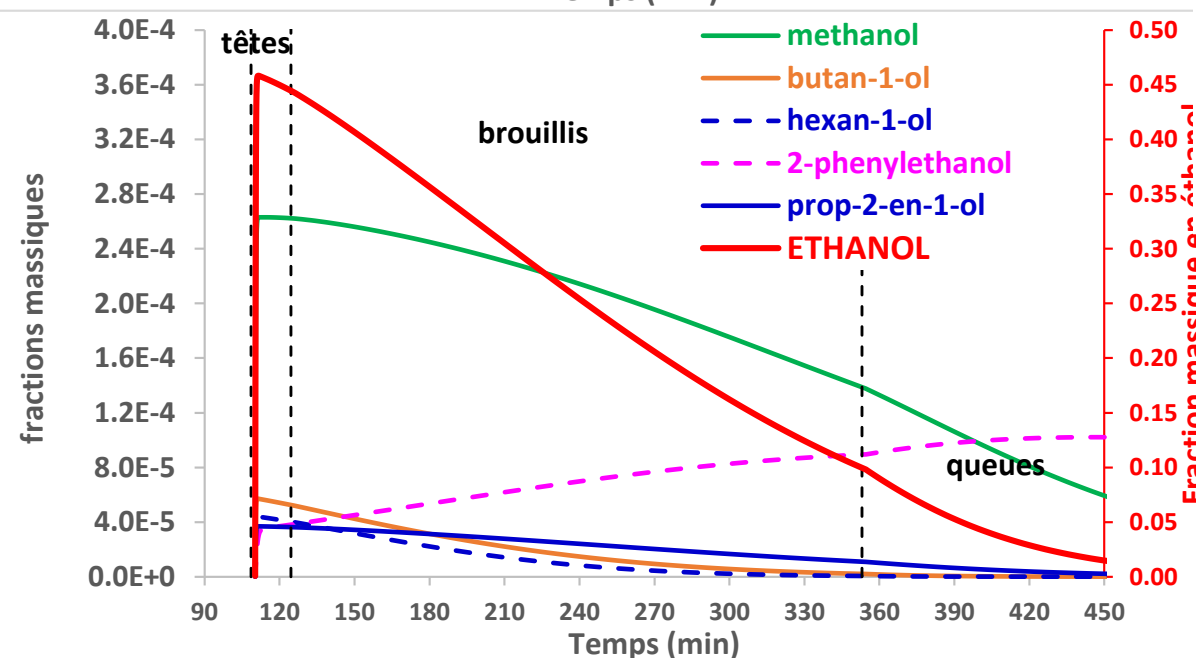
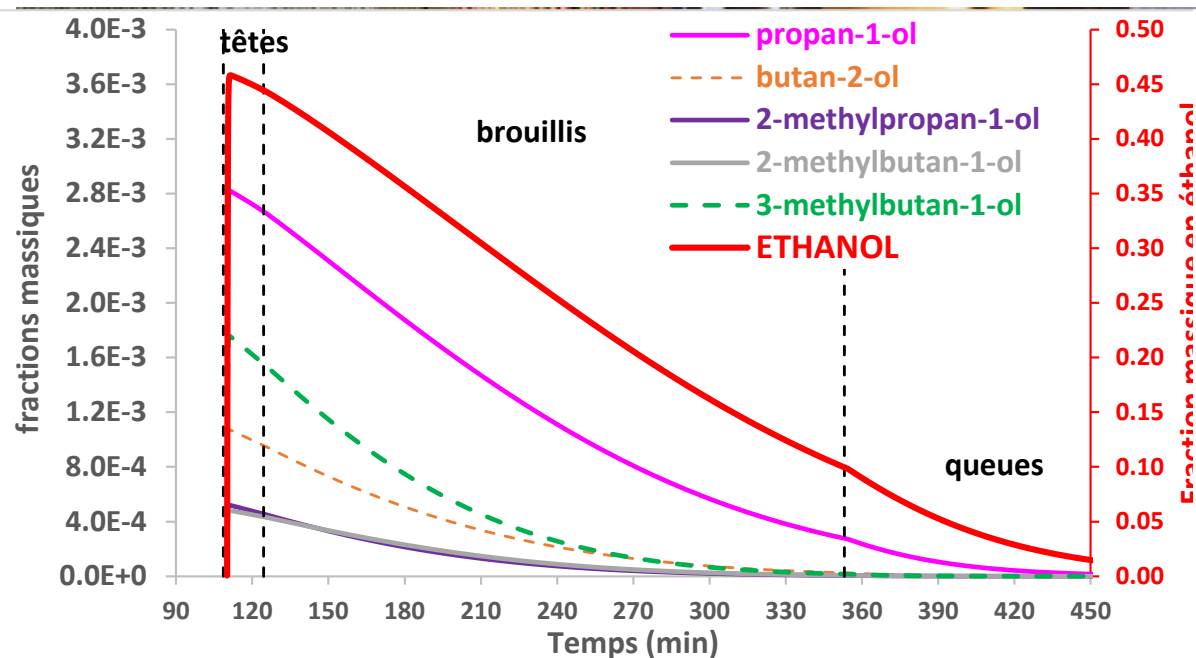
Evolutions fraction massique en éthanol et masse distillat au cours du temps – CC2



Ajustement des données de simulation pour avoir un bon suivi de la fraction massique en éthanol et de la masse de distillat



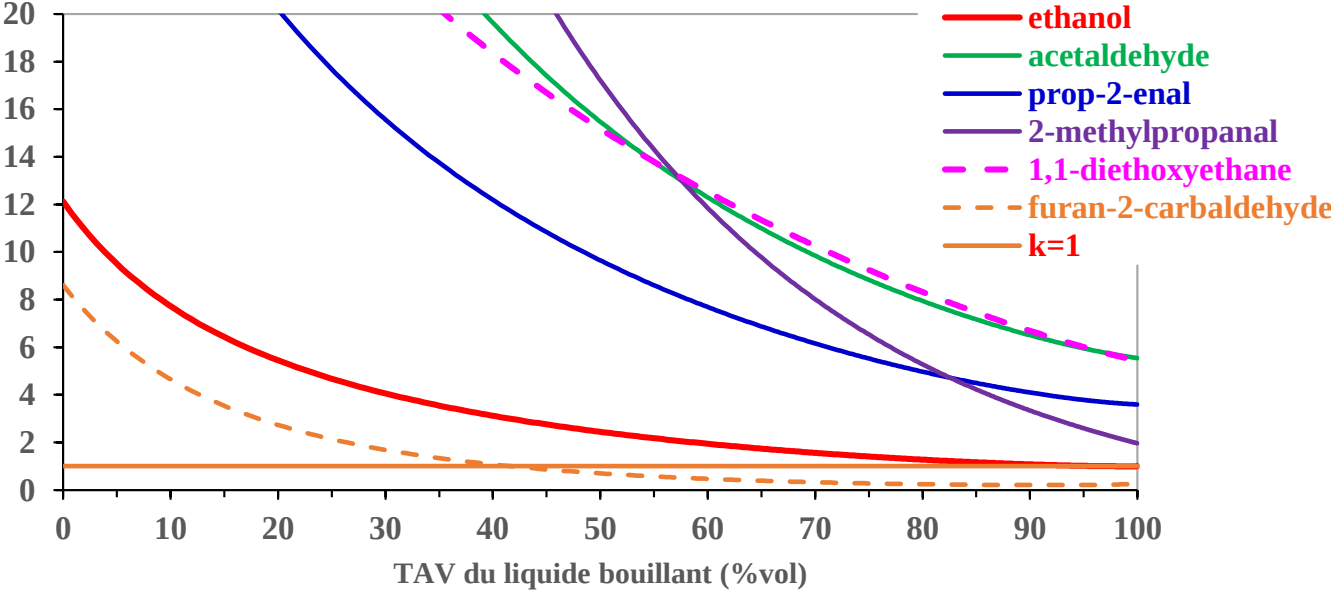
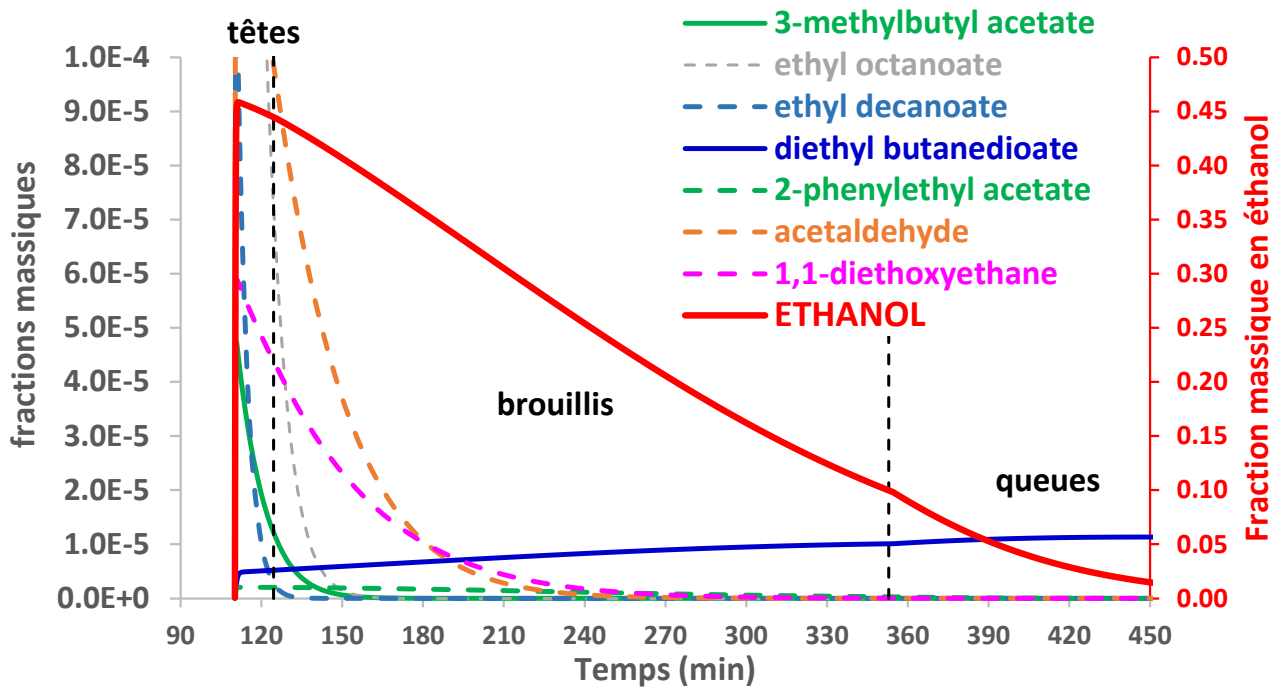
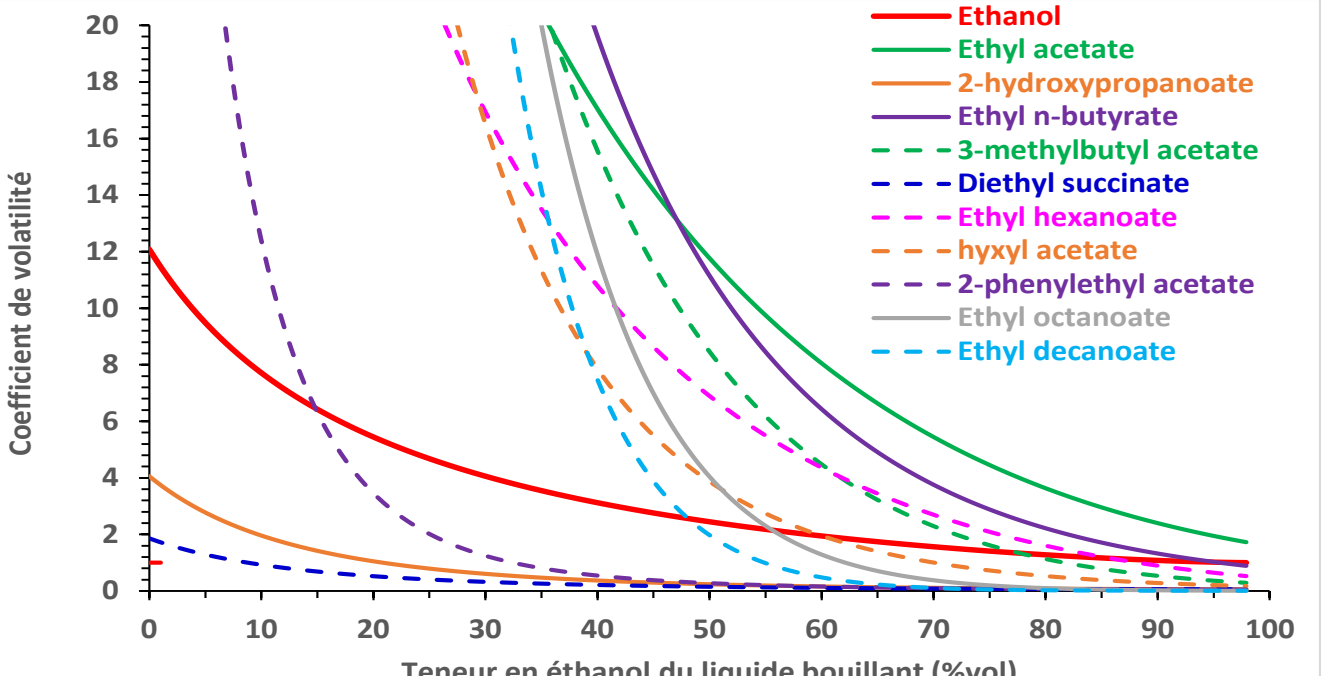
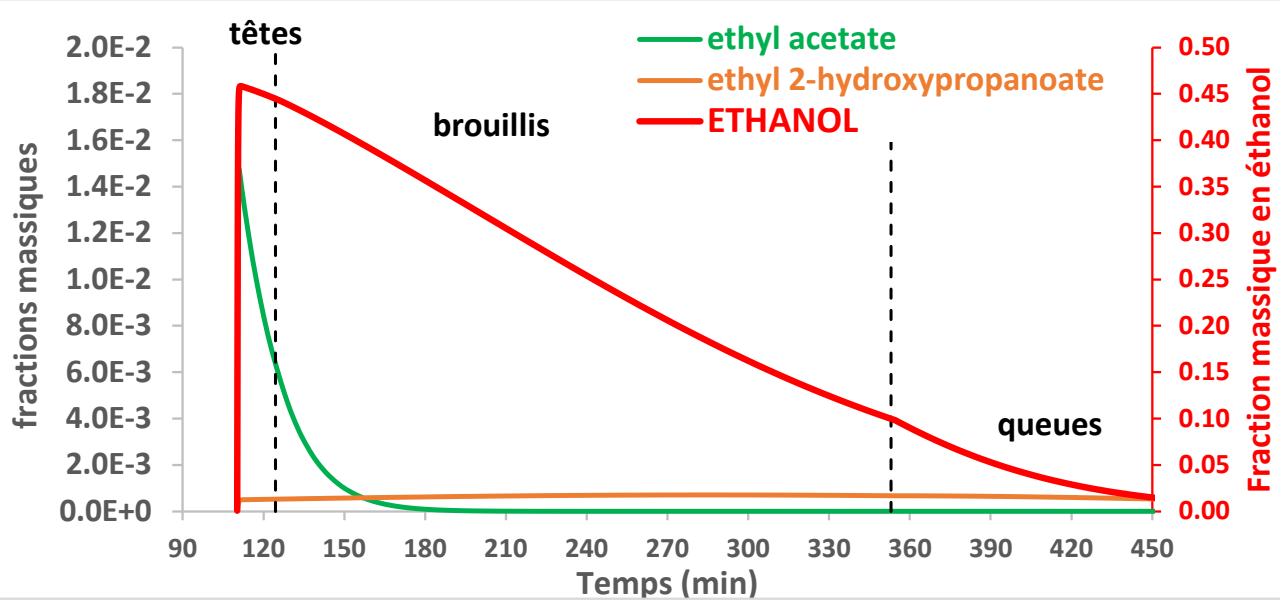
Simulation des Alcools – Distillation CC2 – explication comportement



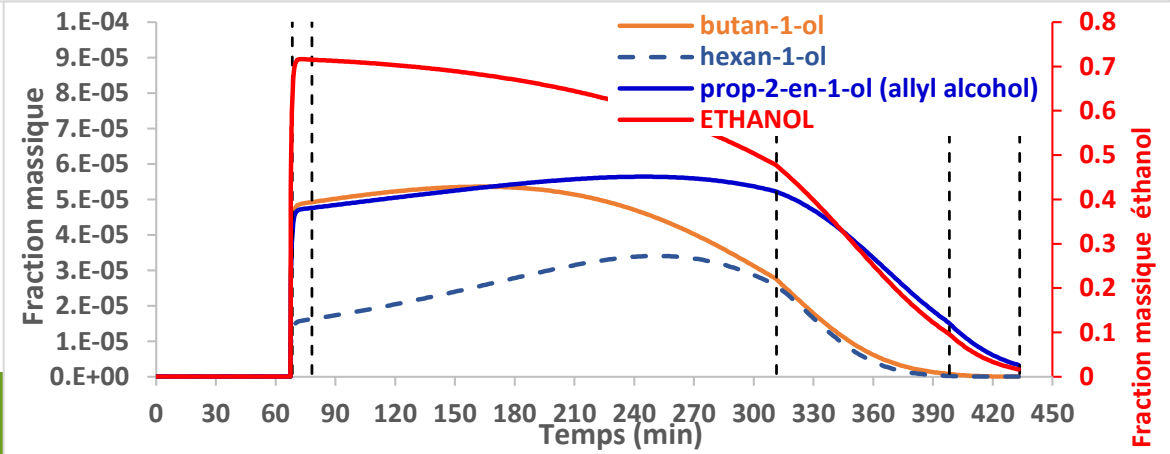
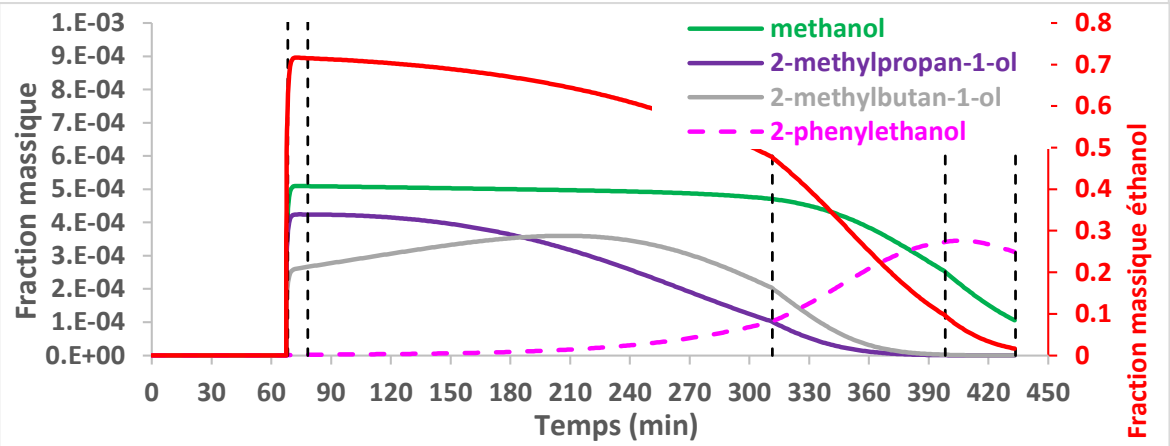
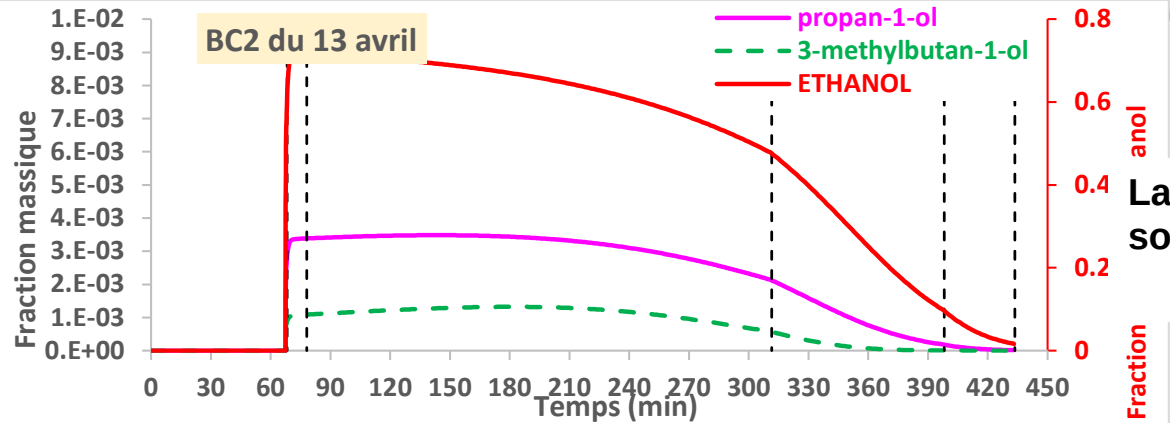
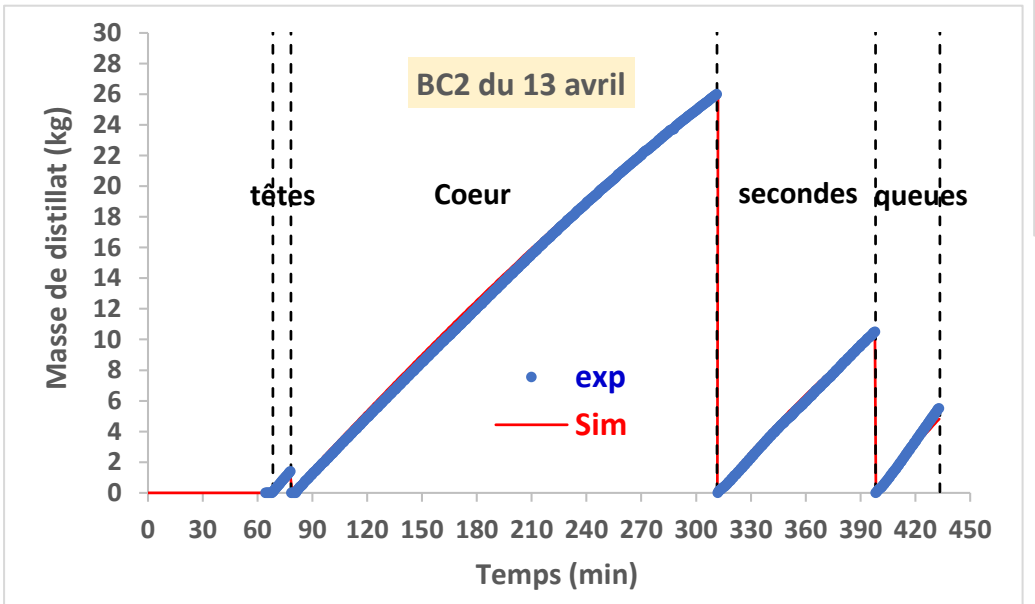
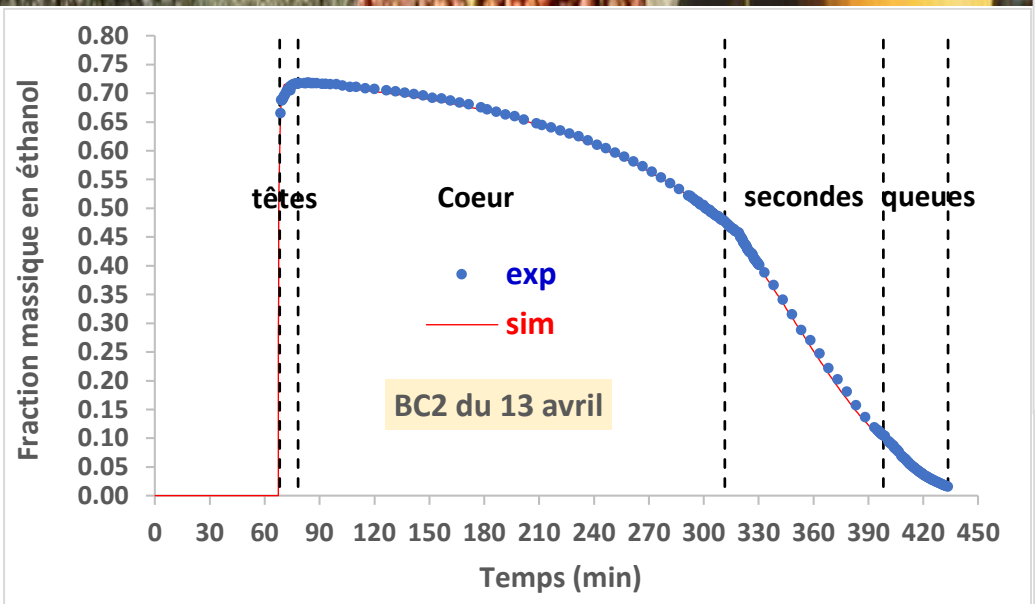
Comportement des composés en lien avec :

- Leur volatilité (rapport de concentration phase vapeur/phase liquide)
- La variation de leur volatilité avec la teneur en éthanol du liquide dans le bouilleur
- Leur concentration initiale

Simulation des Esters et aldehydes – Distillation CC2

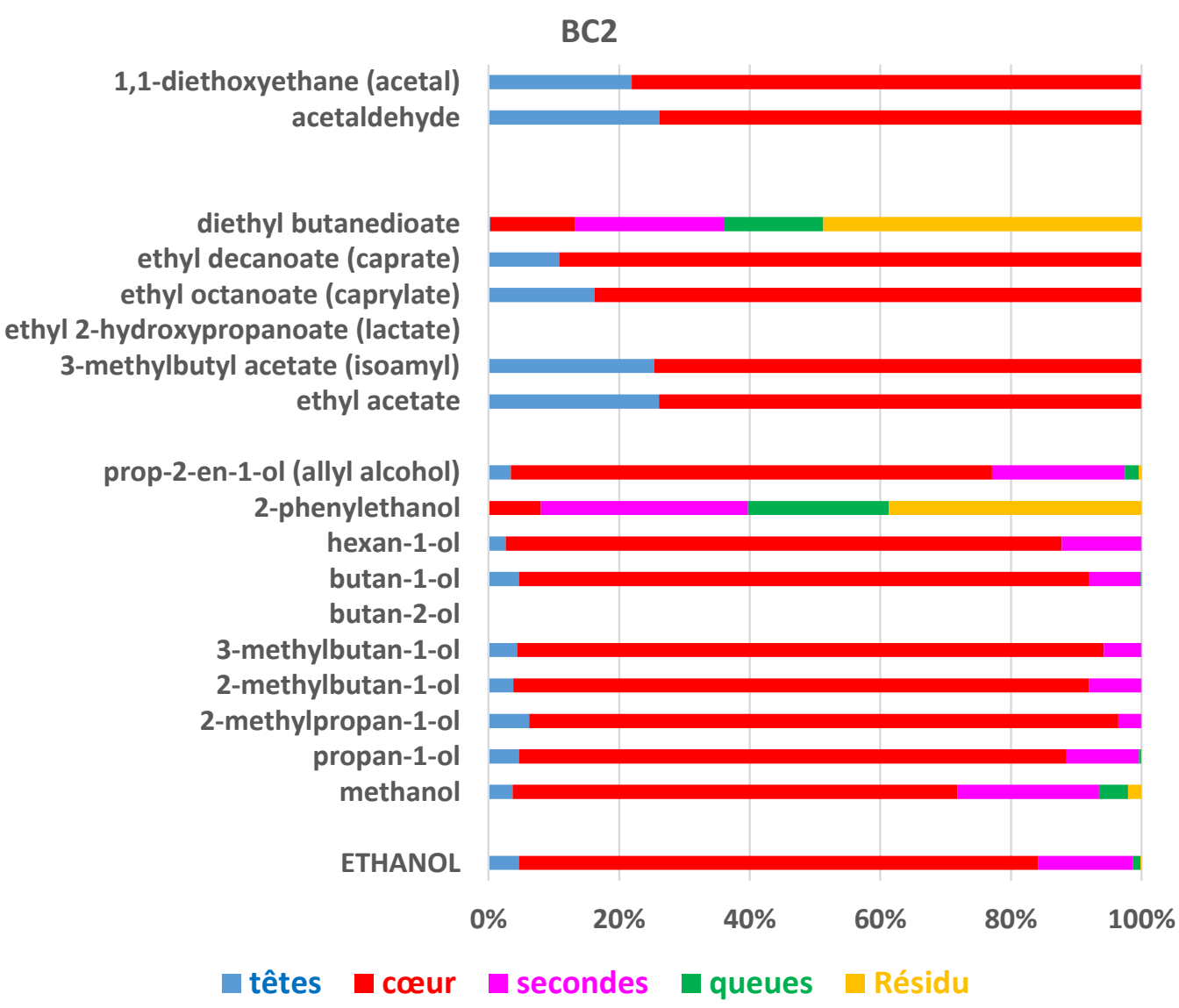
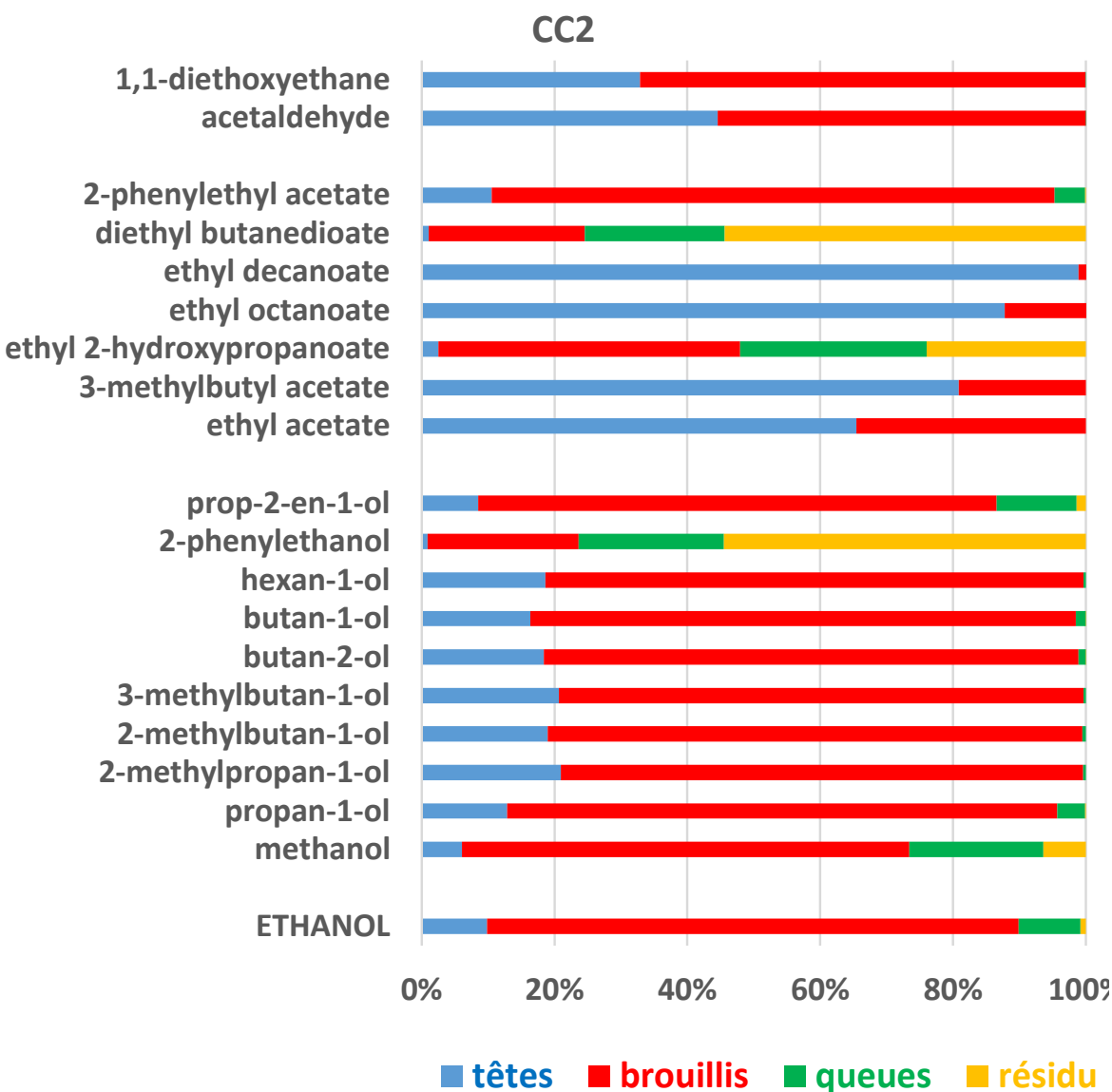


Evolutions des alcools lors de la bonne chauffe BC2

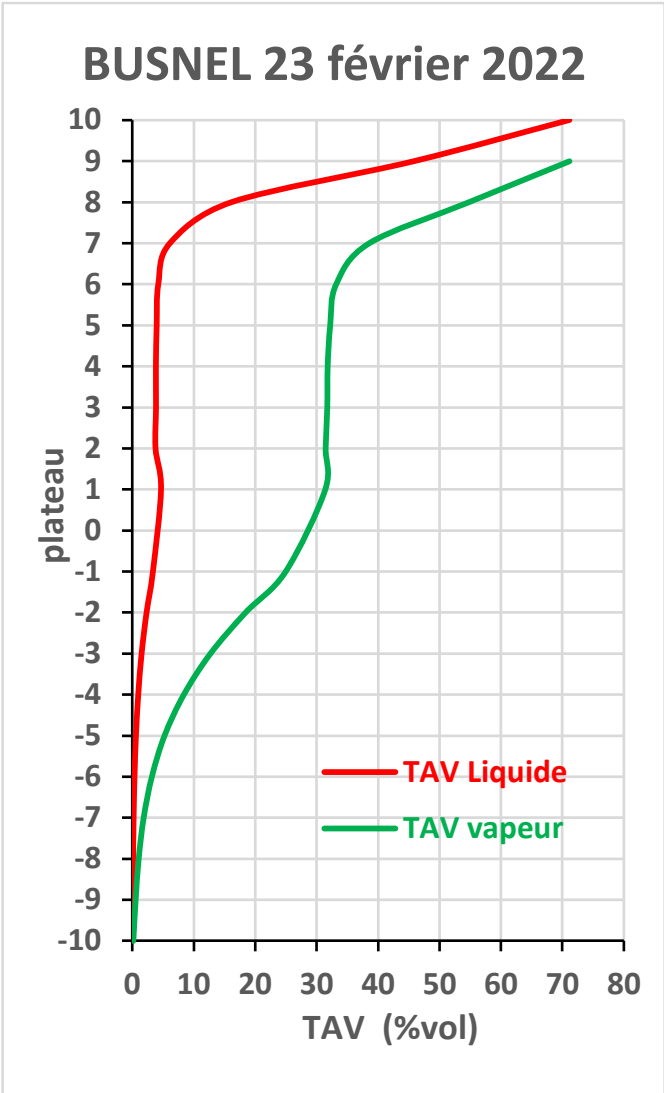
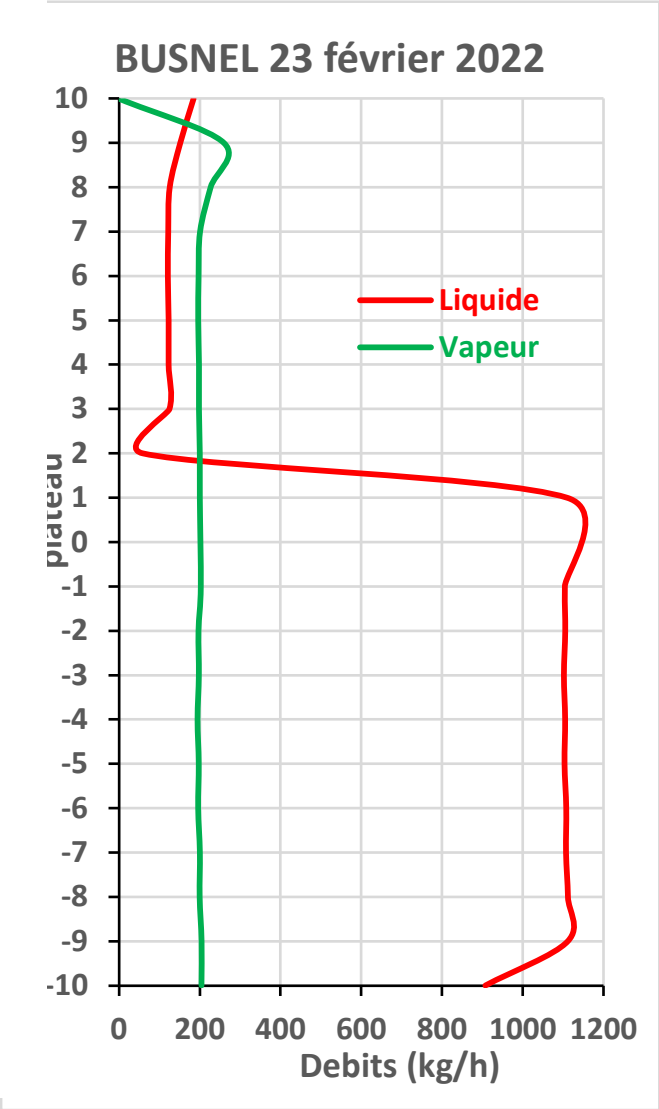
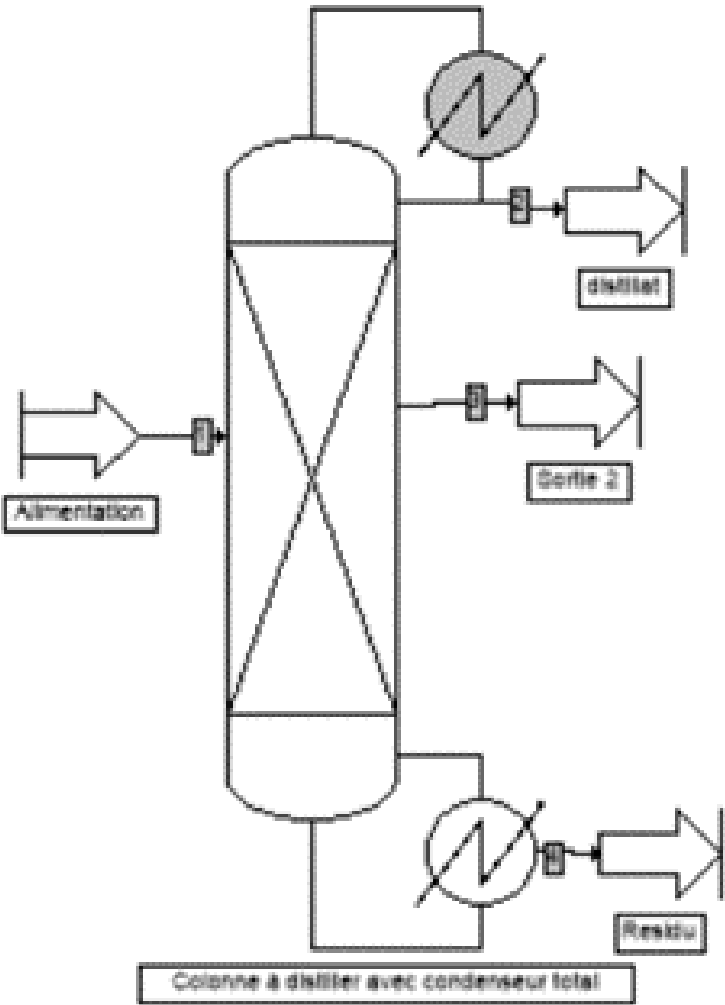


La plupart des alcools sortent dans le cœur

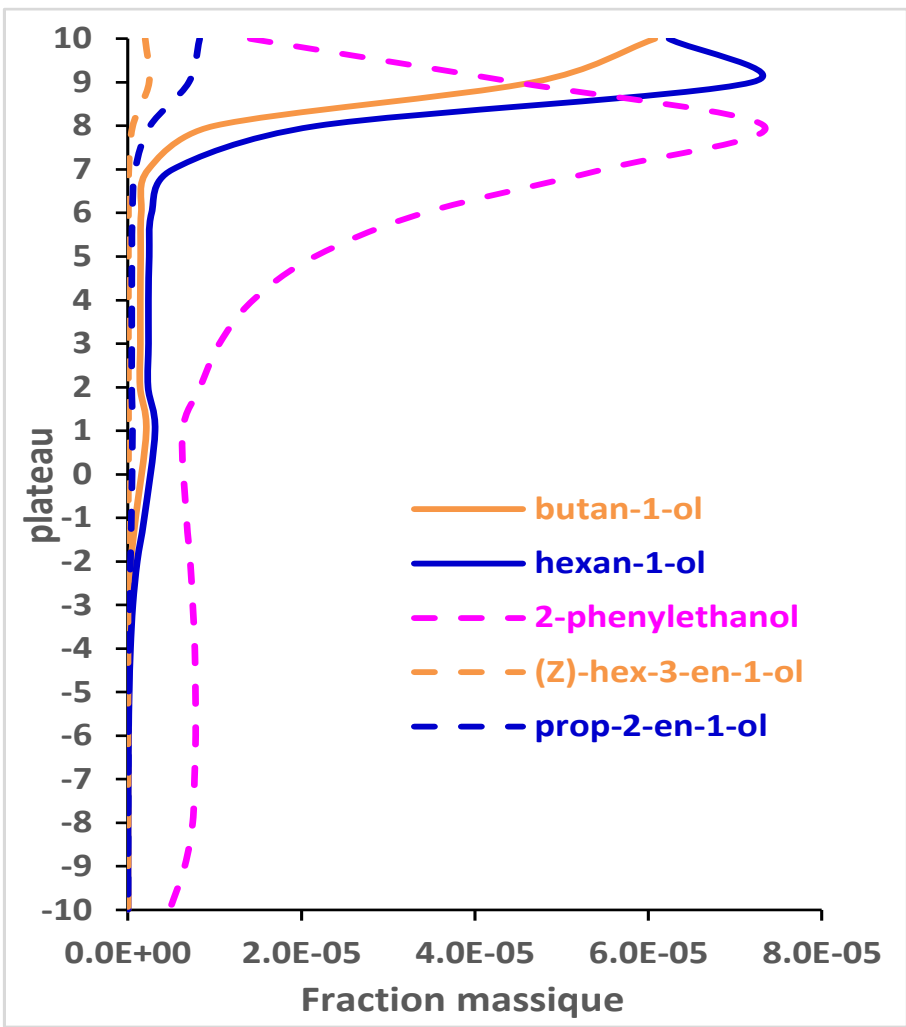
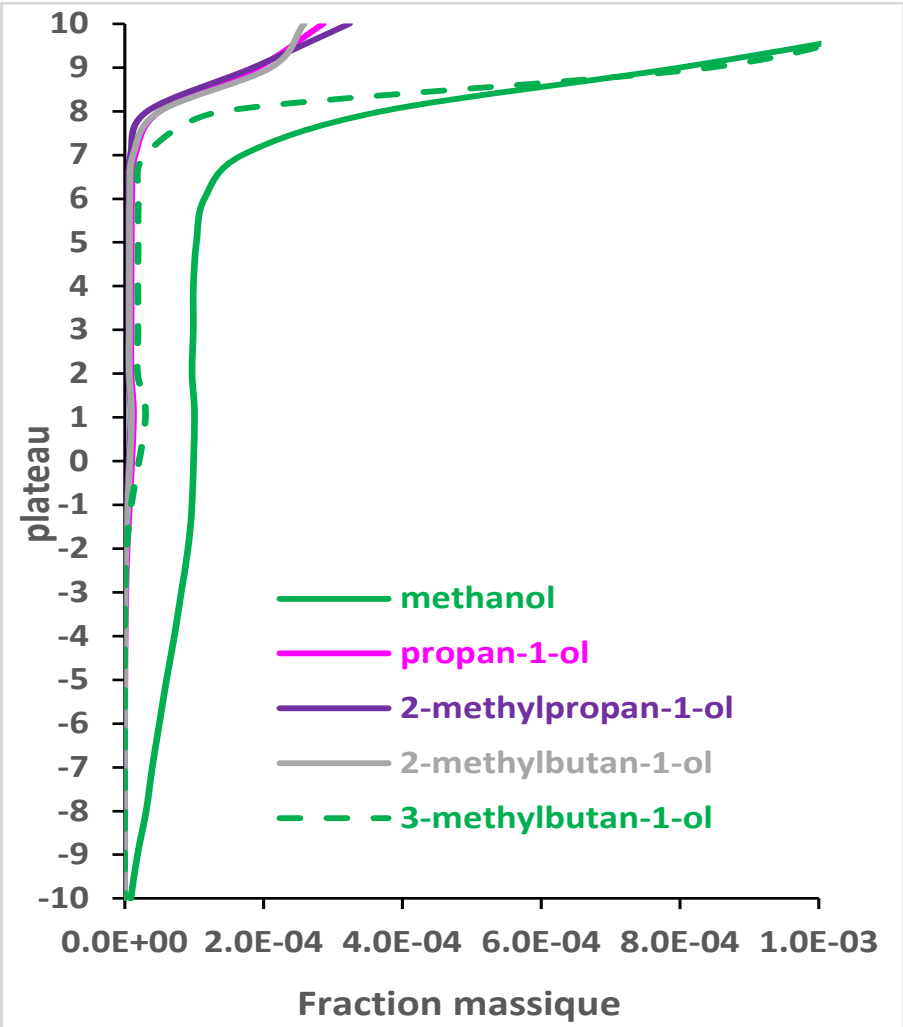
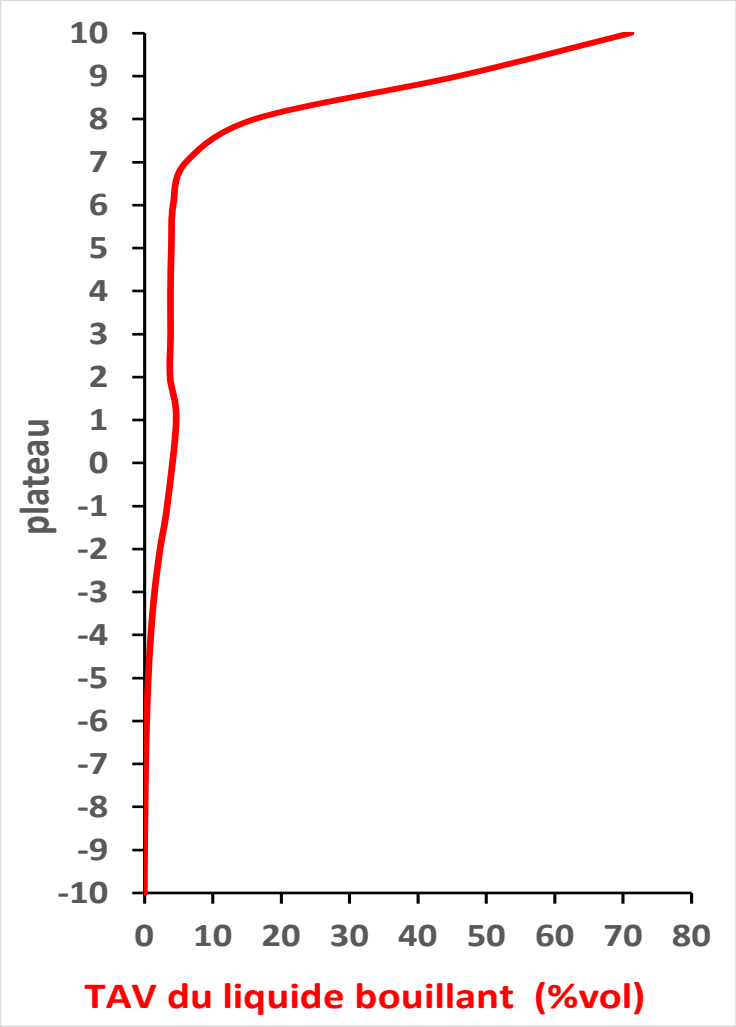
Détermination des répartitions en distillation à repasse par Simulation



Simulation de la colonne de ProSimPlus de ProSim®

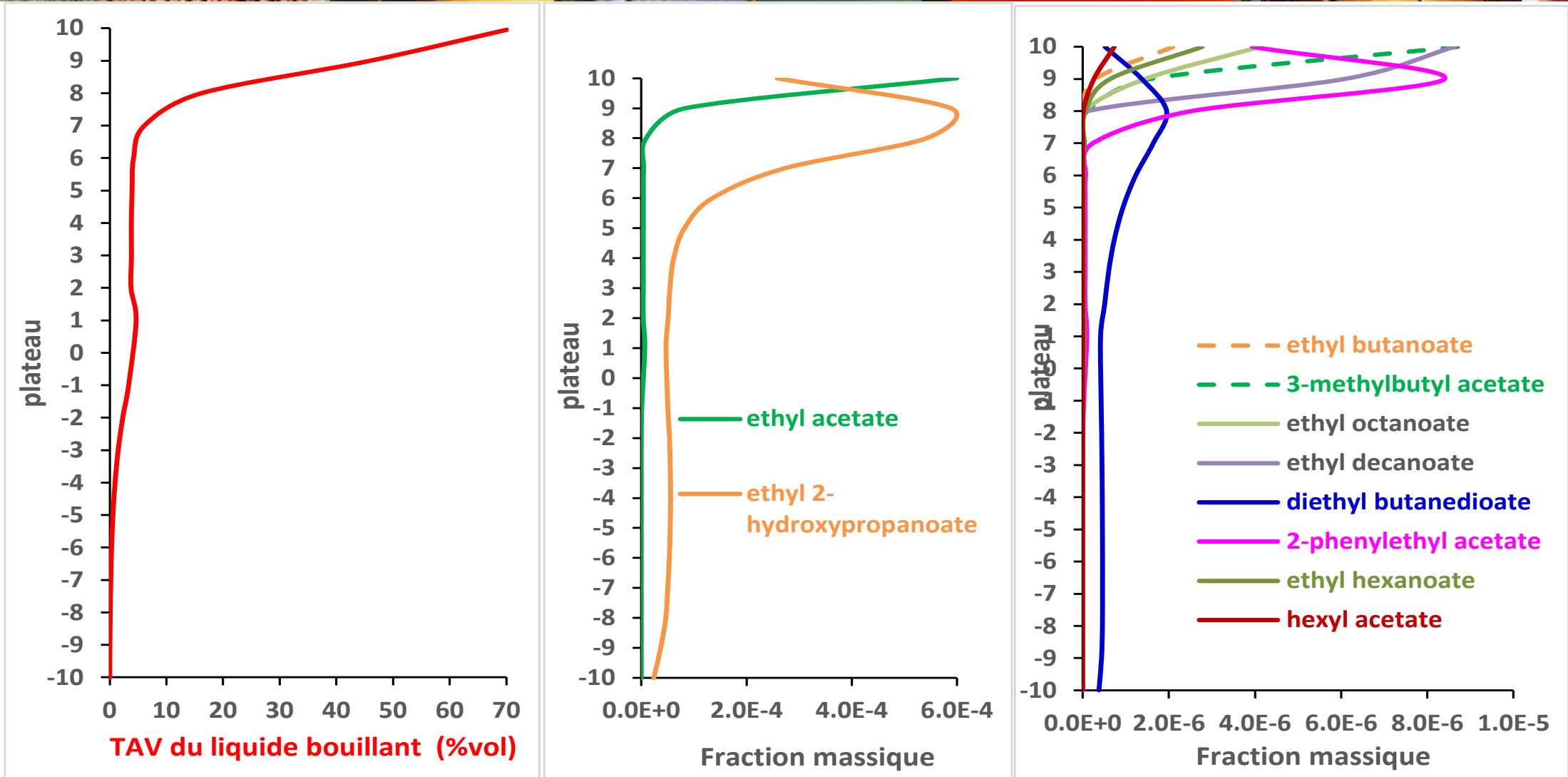


Comportement des alcools en colonne

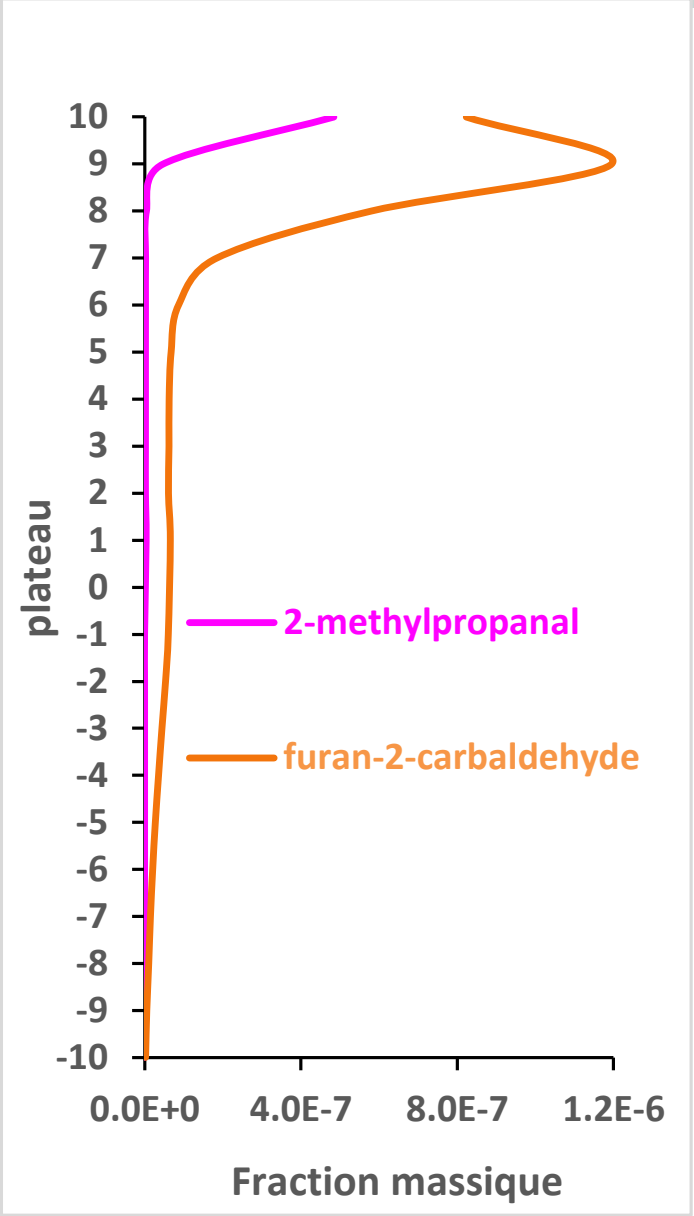
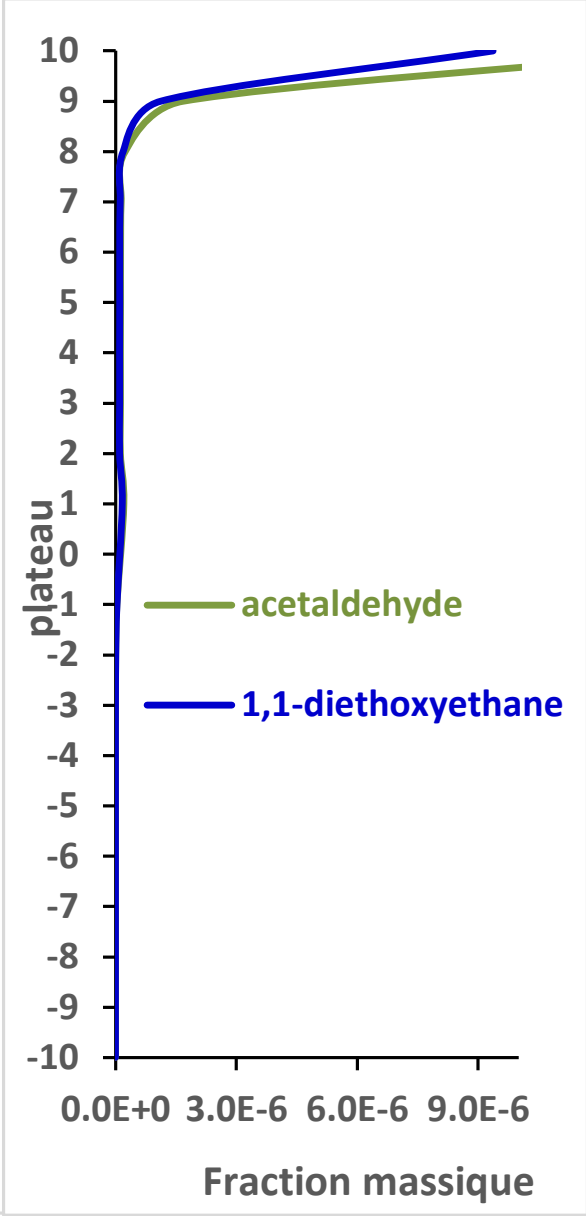
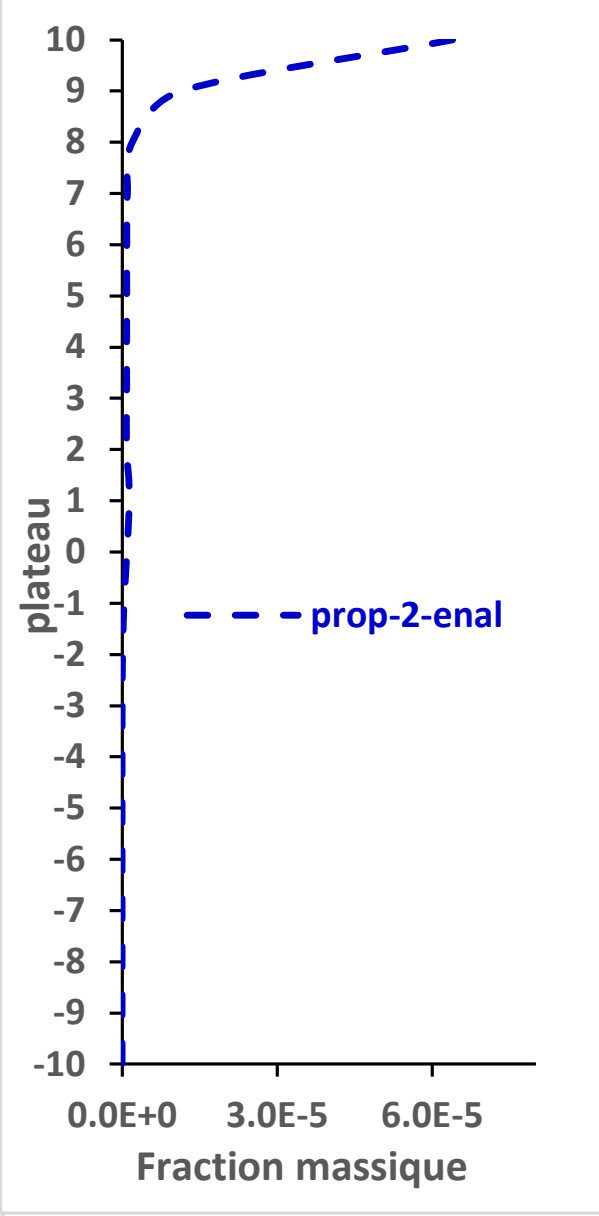
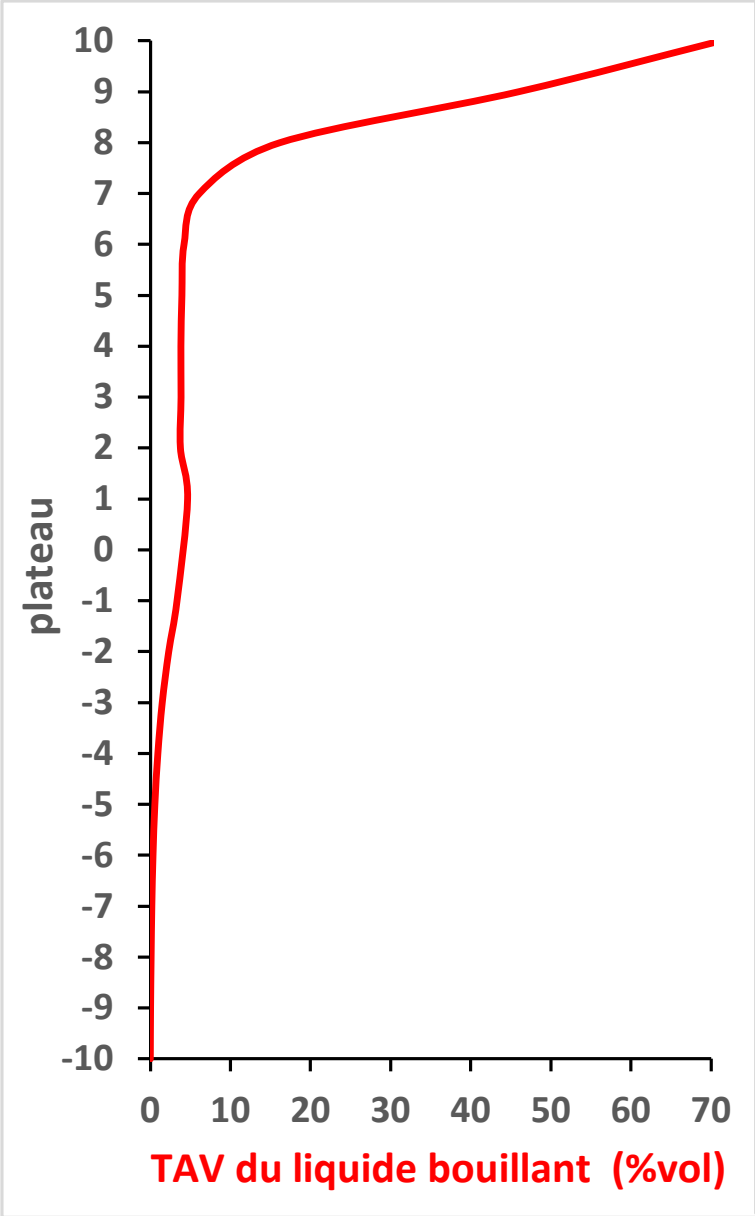


Les composés avec une faible volatilité (2-phenylethanol, hexan-1-ol, prop-2-en-1-ol) commencent à faire des pics en tête de colonne mais sortent dans le distillat

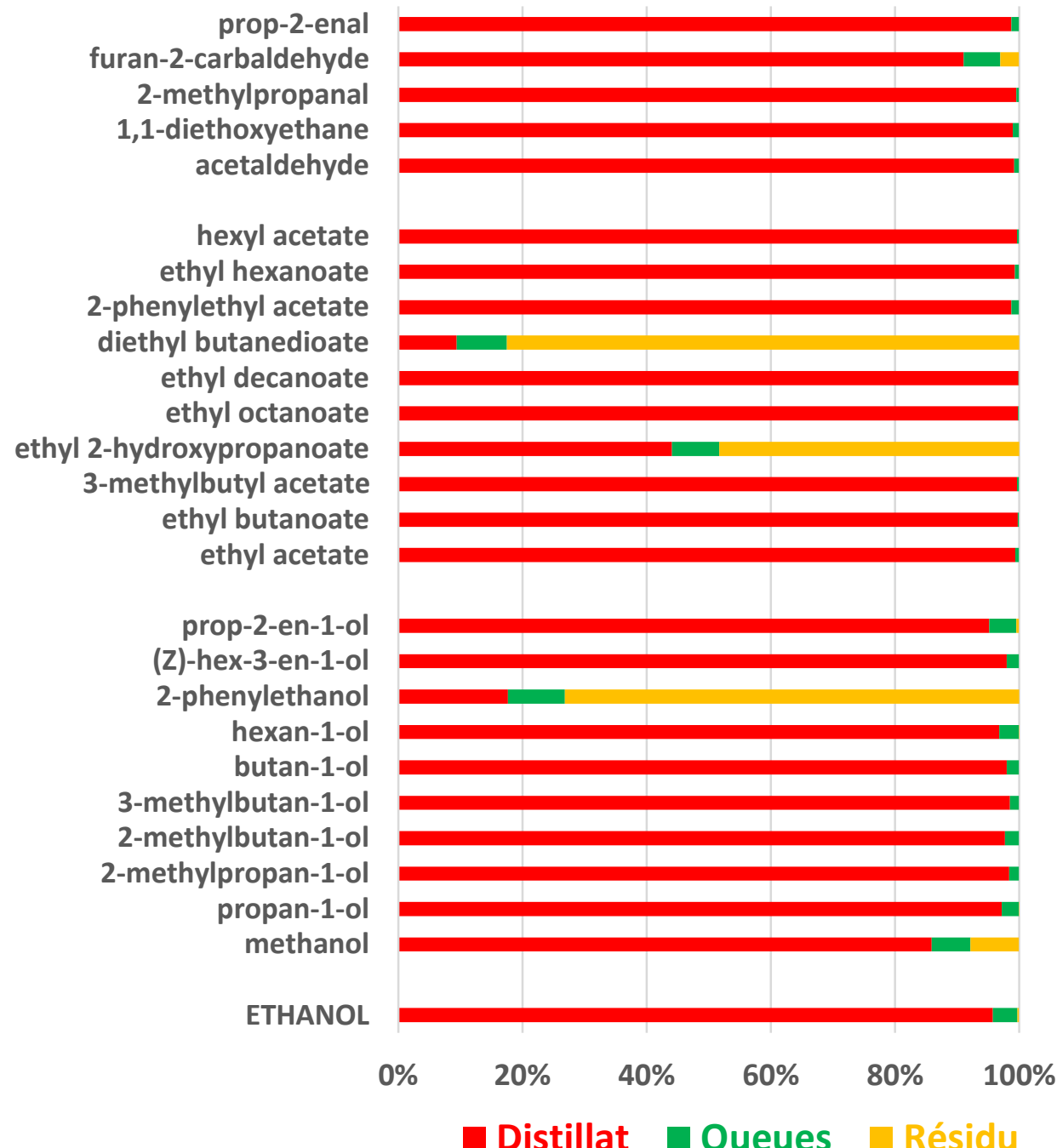
Comportement des esters en colonne



Comportement des aldehydes en colonne



Détermination des répartitions en distillation à colonne par Simulation



Les composés qui sortent dans le résidu sont les composés avec faible volatilité :

- Diethyl butanedioate
- ethyl- 2-hydroxypropanoate
- 2-phenyl ethanol
- Methanol (en faible proportion)

Conclusions & perspectives

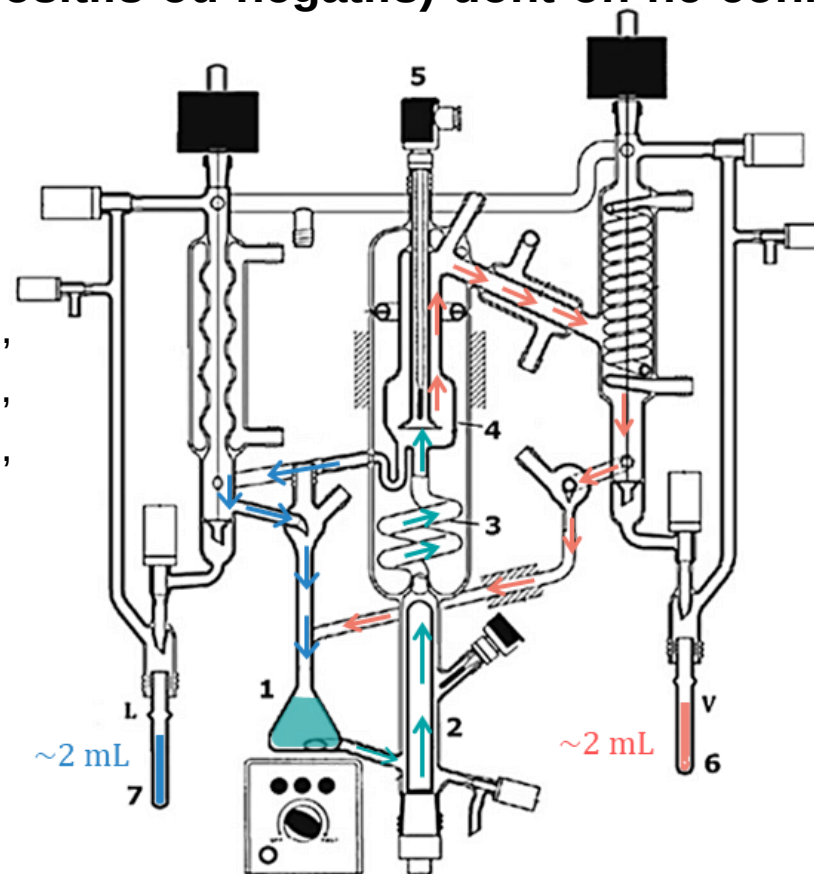


- **Objectif ambitieux d'analyser un très grand nombre de composés (66 dont 37 esters) mais tous ne sont pas quantifiables et certains donnent des données incohérentes (bilans de matière) ⇒ nécessité au préalable des essais de cibler les composés réellement dosables et d'intérêt (positif ou négatif) sur le cœur final.**
- **Distillation discontinue à repasse**
 - ⇒ + Bonne cohérence de la répartition de certains composés
 - ⇒ + Détermination de la composition en régime permanent
 - ⇒ - Exploitation parfois limitée par des problèmes de quantification
 - ⇒ - Exploitation limitée par des difficultés expérimentales (élimination des premiers 0,2 L de têtes lors des essais ARAC, pas d'échantillon du résidu de Bonne Chauffe lors des essais à BUSNEL).
- **Distillation continue en colonne**
 - ⇒ Première comparaison de la répartition des composés avec la distillation discontinue
- **Simulation**
 - ⇒ Visualisation du profil de concentration des composés au cours du temps ou dans l'espace pour la colonne
 - ⇒ Lien avec les courbes de volatilité en fonction de la teneur en éthanol du liquide bouillant

- Caractériser le fonctionnement d'autres installations, au minimum par des bilans éthanol et si possible par un suivi de la teneur en éthanol et de la masse distiller au cours du temps
- Affiner la capacité d'analyse des composés et mettre au point la mesure des acides
- Mesurer les données d'équilibre des composés d'intérêt (positifs ou négatifs) dont on ne connaît pas encore les données d'équilibre

- Alcools : butan-2-ol, octanol, pentan-1-ol, pentan-3-ol ?
- Aldéhydes : decanal
- Esters: ethyl formate, revoir (ethyls hexanoate, octanoate, decanoate), ethyls dodecanoate, propionate, isobutyrate, tetradecanoate, hexadecanoate, octadecanoate, isobutyl caprate, isoamyl laurate, 2-phenylethyl octanoate, tous les acides,

- **Simulation de l'ensemble des modes de distillation**



Références publications AgroParisTech dans le domaine



Coustel J., Giampaoli P. Decloux M. **2007**. Les composés d'arôme du rhum traditionnel blanc : nature, impact sensoriel et voies de formation. *Ind. Alim. Agric.*, 124(7/8), 20-29.

Athès V., Paricaud P., Ellaite M., Souchon I., 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 Equilibria*, 265, 139-154.

Kadir S., Decloux M., Giampaoli P, Joulia X. **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(4): 910-912.

Deterre S. Rega B., Delarue J., Decloux M., Lebrun M., Giampaoli P. **2011**. Composition of aroma volatiles of bitter orange essential oil (*Citrus aurantium* L.) and its distillate to evaluate the impact of the maceration-distillation process, *Flavour Fragr. J.*

Deterre S., Albet J., Joulia X., Baudouin O., Decloux M., Athès V. **2012**. 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*, 57, 3344-3356.

Esteban-Decloux M., Deterre S., Kadir S., Giampaoli P., Albet J., Joulia X., 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

Awad P., Athès V., Esteban Decloux M., Ferrari G., Snackers G., Raguenaud P., Giampaoli P. **2017**. Evolution of volatile compounds during the distillation of cognac spirit. *J. Agric. Food Chem.*

Puentes, C., Joulia, X., Athès V., Esteban-Decloux, M. **2018**. 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. *Industrial and Engineering Chemistry Research*.

Puentes, C., Joulia, X., Paricaud, P., Giampaoli, P., Athès V., Esteban-Decloux, M. **2018**. Vapor-liquid equilibrium of ethyl lactate highly diluted in ethanol-water mixtures at 101.3 kPa. Experimental measurements and thermodynamic modeling. *J. Chem. Eng. Data*.

Puentes C., Joulia X., Vidal J.-P., Esteban-Decloux M. **2018**. Simulation of spirits distillation for a better understanding of volatile aroma compounds behavior: Application to Armagnac production. *Food Bioprod. Process*.

Douady A., Puentes, C., Awad P., Esteban-Decloux M. **2019**. Batch distillation of spirits: experimental study and simulation of the behaviour of volatile aroma compounds. *J. Inst. Brew.* 125:268–283. DOI: 10.1002/jib.560

Gaff M., Esteban-Decloux M., Giampaoli P. **2020**. Bitter orange peel essential oil: a review of the different factors and chemical reactions influencing its composition. *Flavour Fragr. J.* 35, 3, 247-269.

Esteban-Decloux M., Dechatre J.C., Legendre P., Guichard H. **2021**. Cider distillation with double batch mode: influence of the recycling of the different fractions. *J. Inst. Brew.*

Zanghelini G., Athès V., Esteban-Decloux M., Giampaoli P, Vitu S. **2022**. Isobaric vapour-liquid equilibrium of α -terpineol highly diluted in hydroalcoholic mixtures at 101.3 kPa: Experimental measurements and thermodynamic modeling, *J. Chem. Therm.* 171 (2022) 106806.

Esteban-Decloux M., Tano R.N., Grangeon H. **2022**. Simulation of the behaviour of volatile compounds during batch multi-stage distillation of whisky. *LWT*, 146, 111420

Zanghelini G., Esteban-Decloux M., Vitu S., Giampaoli P, Athès V. **2022**. β -damascenone highly diluted in hydroalcoholic mixtures: phase equilibrium measurements, thermodynamic modeling and simulation of a batch distillation. *Indus. Eng. Chem. Research J. Sous presse*





**Merci pour votre attention
et
Merci à tous ceux qui ont contribué à ces études**



ARAC

