



HAL
open science

Valorisation chimique des condensats issus de la torréfaction de biomasses : modélisation thermodynamique, conception et analyse des procédés

Mylene Marin Gallego

► **To cite this version:**

Mylene Marin Gallego. Valorisation chimique des condensats issus de la torréfaction de biomasses : modélisation thermodynamique, conception et analyse des procédés. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2015. Français. NNT : 2015INPT0131 . tel-04249552

HAL Id: tel-04249552

<https://theses.hal.science/tel-04249552v1>

Submitted on 19 Oct 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :

Mme MYLENE DETCHEBERRY

le jeudi 10 décembre 2015

Titre :

VALORISATION CHIMIQUE DES CONDENSATS ISSUS DE LA
TORREFACTION DE BIOMASSES: MODELISATION
THERMODYNAMIQUE, CONCEPTION ET ANALYSE DES PROCÉDES

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie Chimique (L.G.C.)

Directeur(s) de Thèse :

MME XUAN MI MEYER

M. JEAN STEPHANE CONDORET

Rapporteurs :

M. CHRISTOPHE COQUELET, MINESPARISTECH

M. PIERRE CEZAC, UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

Membre(s) du jury :

M. SYLVAIN SALVADOR, ECOLE NLE SUP DES MINES ALBI CARMAUX, Président

M. JEAN-MICHEL COMMANDRE, CIRAD MONTPELLIER, Membre

M. JEAN STEPHANE CONDORET, INP TOULOUSE, Membre

Mme CAPUCINE DUPONT, CEA GRENOBLE, Membre

Mme XUAN MI MEYER, INP TOULOUSE, Membre

M. OLIVIER BAUDOIN, PROSIM SA, Membre

Résumé

La biomasse lignocellulosique est considérée comme une ressource de carbone renouvelable possédant un grand potentiel pour la valorisation énergétique et chimique. La torréfaction de la biomasse sèche (de type bois) est un procédé de transformation thermique s'effectuant à des températures comprises entre 200°C et 300°C, et un temps de séjour compris entre quelques minutes et plusieurs heures, opérant sous pression atmosphérique et en défaut d'air. Le produit principal de la torréfaction est un combustible solide hydrophobe et stable. Cette opération génère des coproduits gazeux à haute température qui sont habituellement considérés comme des effluents pénalisants, apportant au mieux un appoint d'énergie pour le procédé. Pourtant, de nombreux constituants présents dans les condensats – récupérés par condensation des coproduits de torréfaction – pourraient être valorisés comme produits chimiques biosourcés.

L'objectif de la thèse est de proposer un procédé de séparation-purification pour les composés condensables présents dans ces effluents gazeux. Ces condensats constituent une phase majoritairement aqueuse, contenant plus de 150 espèces organiques identifiées. Les espèces minoritaires sont présentes dans des proportions variables suivant le bois torréfié. Enfin il s'agit d'un mélange réactif et thermiquement instable, où différents équilibres chimiques sont présents.

Une analyse des caractéristiques physico-chimiques des condensats a permis de proposer un milieu modèle limité à une dizaine de composés. Un modèle représentatif du comportement thermodynamique de ce mélange réactif à large spectre de masse moléculaire a été sélectionné et les paramètres d'interaction binaire identifiés. Des données expérimentales d'équilibres liquide-vapeur ont été acquises pour valider en partie ce modèle. Les composés cibles et les objectifs du procédé de valorisation ont été choisis et plusieurs stratégies de valorisation ont été élaborées et simulées sous Prosim+ sur la base de la modélisation thermodynamique. Cette étude a permis d'évaluer ces différentes stratégies en termes d'efficacité énergétique et de pureté des produits finaux pour une potentielle mise en place à l'échelle industrielle de cette filière.

Abstract

Lignocellulosic biomass is considered as a renewable carbon resource with great potential for the energy and chemical recovery. Torrefaction is a thermal process carried out at temperatures below 300°C, under inert atmosphere, at atmospheric pressure, and with residence times for the solid biomass ranging from few minutes to several hours. Torrefied wood is a solid product constituted by more than 70% of the initial mass with properties close to those of coal. The 30% remaining part is a gaseous effluent, composed of about one third of non-condensable gases – carbon monoxide and carbon dioxide – and two thirds of condensable species. Currently, torrefied wood is the main product of interest and is usually transformed into energetic gases by the gasification process or directly used as coal for combustion. Conversely, gaseous by-products are considered at present time as a waste and in the best case are burned to provide energy to the process. Yet, the recovery and valorization of the condensable fraction as bio-sourced chemicals is worth considering.

The aim of the thesis is to propose a separation-purification process for condensable chemicals of the waste gas. This condensable fraction is a predominantly aqueous phase, containing more than 150 identified organic species. Minority species are present in varying proportions depending on torrefied wood. Finally, it is a reactive and thermally unstable mixture, where different chemical equilibria are present.

An analysis of the physicochemical characteristics of the condensable fraction allowed selecting a limited number of compounds to model the mixture. A representative model of the thermodynamic behavior of the reactive mixture has been selected and the binary interaction parameters identified. Experimental vapor-liquid equilibria data were acquired in part to validate this model. The target compounds and objectives of the recovery process were selected and several development strategies were developed and simulated in ProSim+ on the basis of thermodynamic modeling. This study assessed these different strategies in terms of energy efficiency and purity of the products for potential implementation on an industrial scale of this sector.

Remerciements

Ces trois années au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse ont été exceptionnelles, je suis très heureuse d'avoir vécu cette expérience et je tiens à remercier tous ceux que j'ai eu le plaisir de rencontrer.

Je souhaite remercier mon jury de thèse : C. Coquelet, P. Cezac, O. Baudouin, J-M Commandré, C. Dupont, S. Salvador et P. Perré d'avoir accepté de rapporter mon travail et pour leur point de vue enrichissant.

Mes encadrants ont tenu une place toute particulière pendant ces trois années, Xuan et Jean-Stéphane, chacun à leur façon. Je tiens à les remercier chaleureusement et sincèrement pour leur confiance, leur bienveillance et pour tout ce que j'ai appris avec eux. Un vrai duo de choc que je souhaite à tout doctorant !!! Jean-Stéphane, tu as toujours le temps pour la science, comme tu le dis si bien, et je te remercie d'avoir toujours été là avec ta multitude d'idées ! Xuan, j'ai toujours été impressionnée par tout ce que tu arrives à mener à bien, toujours souriante et de bonne humeur. C'était toujours un plaisir de passer du temps avec toi. Je tiens aussi à remercier Philippe Destrac, toujours à s'occuper de moi et de vérifier que tout va bien. Tu as été un vrai soutien surtout pendant les moments de doutes ! Je tiens aussi à remercier Marie, David, Alec, Franck, Jean-Louis, Ignace et Lahcen pour toute l'aide qu'ils m'ont apporté et les bons moments que nous avons passé ensemble.

Non seulement j'ai eu la chance d'être bien encadrée au LGC mais nous travaillions aussi dans un projet où les partenaires étaient présents et les échanges très agréables. Je n'oublierai jamais le super resto tapas à Montpellier choisi par nos amis du CIRAD ! Je tiens à remercier Elvira et Kim pour le trio que nous avons formé dans ce projet, et tous les membres qui ont participé au projet INVERTO. Je remercie aussi l'équipe de ProSim avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler.

Maintenant les doctorants. Je vais commencer par Coline et Séda. Nous avons passé de sacrés moments ensemble dans notre bureau et je vous en remercie, ces trois années n'auraient pas été pareilles sans vous. J'ai aussi eu la chance de faire de magnifiques rencontres pendant ces trois années : Schehinez, Claudia, Gio, Kevin, Doriane, Alex, Léo, Sara, Tristan... Je sais que nous nous verrons toujours, bien que nous ne soyons plus à Toulouse et ça me fait vraiment très plaisir. Je vous souhaite à tous de réussir dans vos projets personnels et professionnels. Le chemin n'est facile pour aucun d'entre nous mais nous allons y arriver !

Mes parents. Mon petit frère. Sans vous je ne serai pas là. Sans votre soutien, votre amour, la fierté dans vos regards, je n'aurai pas été aussi loin. Je vous remercie de toujours être là pour moi et je serai toujours présente pour vous.

Juan. Mon futur mari. Sans toi je n'aurai jamais atterri à Toulouse, le premier couple d'ENSIC embauché au LGC ! Tu es là, tous les jours, que ça aille ou non, toujours présent pour moi, sans conditions. Je ne pourrai jamais te dire à quel point nous c'est tout qu'en te le disant tous les jours, pour toujours.

Merci à tous !

Mylène

Table des matières

I Coproduits de la torréfaction : identification et valorisation	26
1 Étude des coproduits gazeux issus de la torréfaction du bois	27
1.1 Caractérisation des espèces condensables présentes dans les coproduits de torréfaction du bois	31
1.1.1 Identification des espèces condensables présentes dans les coproduits de torréfaction	31
1.1.2 Quantification des espèces condensables présentes dans les coproduits de torréfaction du bois	35
1.2 Intérêt des coproduits issus de la torréfaction du bois	39
1.3 Choix du milieu modèle représentatif de la sortie gazeuse de torréfaction	41
II Thermodynamique du milieu modèle dans le contexte de la séparation	47
2 Modèle thermodynamique représentatif du comportement à l'équilibre liquide-vapeur des coproduits de torréfaction	53
3 Sélection de solvant d'extraction et thermodynamique	79
3.1 Méthodologie de sélection d'un solvant d'extraction	82
3.1.1 Définition d'un produit vert et d'un produit biosourcé	82
3.1.2 Critères de sélection d'un solvant d'extraction	84

3.2	Solvant pour l'extraction des composés cibles des coproduits de torréfaction	89
3.2.1	Sélection des solvants candidats basée sur les critères physico-chimiques	89
3.2.1.1	Synthèse bibliographique des solvants candidats	89
3.2.1.2	Étude de l'affinité des solvants d'extraction et des condensats de torréfaction à l'aide de la méthode des sphères de Hansen	90
3.2.2	Sélection des solvants candidats basée sur les critères procédés	95
3.2.2.1	Méthode de calcul des critères procédés	95
3.2.2.2	Résultats	96
3.2.3	Validation expérimentale des performances de l'acétate d'éthyle	99
3.2.3.1	Influence du ratio phase organique/phase aqueuse	100
3.2.3.2	Influence de l'extraction étagée	101
3.3	Thermodynamique du comportement à l'équilibre liquide - vapeur du solvant d'extraction et des condensats de torréfaction	104
3.3.1	Équilibres liquide - liquide de l'acétate d'éthyle et des condensats de torréfaction	105
3.3.1.1	Présentation du modèle	105
3.3.1.2	Détermination des coefficients d'interaction binaire UNIQUAC	109
3.3.1.3	Validation du modèle UNIQUAC liquide - liquide	110
3.3.1.4	Conclusions et perspectives	117
3.3.2	Équilibres liquide - vapeur de l'acétate d'éthyle et des composés organiques des condensats de torréfaction	118
3.3.2.1	Présentation du modèle	118
3.3.2.2	Détermination des coefficients d'interaction binaire UNIQUAC	119
3.3.2.3	Validation du modèle	121
3.3.2.4	Conclusions et perspectives	124

III	Application à la conception et à la simulation du procédé de séparation	128
4	Stratégie de valorisation	129
4.1	Synthèse bibliographique sur la valorisation des huiles de pyrolyse . . .	132
4.1.1	Valorisation des composés phénoliques présents dans les huiles de pyrolyse	132
4.1.2	Valorisation de l'acide acétique, de l'acétol et du glycolaldéhyde présents dans les huiles de pyrolyse	134
4.1.3	Conclusions et perspectives	135
4.2	Définition des objectifs de séparation et conséquences sur la conception	136
4.2.1	Objectifs du procédé de séparation	136
4.2.2	Opérations unitaires privilégiées pour la valorisation des coproduits de torréfaction	138
4.3	Méthodologie de conception du procédé	140
4.3.1	Principe	140
4.3.2	Application de la méthodologie à un cas simplifié	141
4.4	Stratégie de valorisation des composés cibles	150
4.4.1	Première étape de séparation en sortie du torréfacteur	150
4.4.2	Traitement du flux procédé vapeur en sortie de condensation étagée	155
4.4.3	Traitement du flux procédé liquide en sortie de condensation étagée	156
5	Simulation du procédé de séparation	165
5.1	Étude de la condensation étagée	168
5.1.1	Composition en entrée de procédé	168
5.1.2	Présentation de la condensation étagée	169
5.1.3	Étude paramétrique du premier étage de condensation	171
5.1.4	Étude paramétrique du second étage de condensation	172
5.1.5	Comparaison avec les résultats expérimentaux de VIBRATO	173

TABLE DES MATIÈRES

5.1.6	Conclusions et perspectives	177
5.2	Procédé thermique de valorisation des coproduits	178
5.2.1	Présentation du procédé thermique	178
5.2.2	Taux de récupération globaux	182
5.2.3	Résultats du procédé thermique	185
5.2.3.1	Acide acétique	185
5.2.3.2	Glycolaldéhyde	187
5.2.3.3	Furfural	188
5.2.3.4	Alcool furfurylique	188
5.2.3.5	Eugénol	189
5.2.3.6	Formaldéhyde	190
5.2.4	Étude de la consommation énergétique	191
5.2.5	Conclusions et perspectives	193
5.3	Procédé extractif de valorisation des coproduits	195
5.3.1	Présentation du procédé avec extraction par solvant vert	195
5.3.2	Taux de récupération globaux	199
5.3.3	Résultats du procédé avec extraction par solvant vert	201
5.3.3.1	Acide acétique	201
5.3.3.2	Glycolaldéhyde	203
5.3.3.3	Alcool furfurylique	203
5.3.3.4	Eugénol	204
5.3.3.5	Formaldéhyde	204
5.3.4	Étude de la consommation énergétique	205
5.3.5	Conclusions et perspectives	207
5.4	Comparaison des performances des procédés	208

Bibliographie

269

Table des figures

0.0.1 Organigramme de la filière Biomass to Liquid [1].	19
0.0.2 Comparaison de la consommation énergétique pour le broyage de quatre types de biomasses traitées et non-traitées : copeaux de bois (C), saule (W), bois issus des déchets de chantiers (D) par rapport au charbon. Les températures et temps de séjour sont indiqués entre parenthèses pour les biomasses traitées. [2]	20
0.0.3 Schéma du procédé de torréfaction du bois et de valorisation de ses coproduits gazeux.	21
0.0.4 Organigramme du projet ANR INVERTO 12-BIME-0008-01 (2012-2015).	22
1.0.1 Photographies des pilotes à l'échelle laboratoire des partenaires CEA et CIRAD.	29
1.1.1 Identification des pics coélués par GC-GC-MS.	31
1.1.2 Composition globale des condensats de torréfaction analysés par GC-MS.	36
1.1.3 Composition des condensats issus de la torréfaction des quatre biomasses à 300°C, pendant 45 min.	38
3.2.1 Exemple de sphère de Hansen obtenue à l'aide du logiciel commercial HSPIP.	92
3.2.2 Expériences de miscibilité des condensats de torréfaction dans différents solvants.	93
3.2.3 Critères procédé des composés dans l'acétate d'éthyle, le diméthyl carbonate et l'isoamyl acétate.	98

TABLE DES FIGURES

3.2.4 Expériences d'extraction liquide-liquide des composés cibles dans l'acétate d'éthyle.	99
3.2.5 Taux de récupération des composés organiques dans l'acétate d'éthyle en fonction du ratio massique phase organique/phase aqueuse.	100
3.2.6 Expérience d'extraction liquide-liquide avec trois contacts.	101
3.2.7 Taux de récupération des composés organiques dans l'acétate d'éthyle en fonction du nombre de contacts de la phase aqueuse avec l'acétate d'éthyle pour un ratio des phases 1 : 1.	102
3.3.1 Schéma de la colonne d'extraction liquide-liquide.	107
3.3.2 Eau-acétate d'éthyle [3].	111
3.3.3 Comparaison des équilibres liquide-liquide expérimentaux utilisés pour l'identification et des équilibres générés à l'aide du modèle UNIQUAC. Eau - Acétate d'éthyle - Méthanol. Carrés rouges : données expérimentales [4]. Carrés bleus : modèle UNIQUAC.	111
3.3.4 Eau - acétate d'éthyle - acide acétique à $T = 25^{\circ}\text{C}$. Carrés rouges : données expérimentales [5]. Carrés bleus : modèle UNIQUAC.	112
3.3.5 Eau - Acétate d'éthyle - Furfural à $T = 20^{\circ}\text{C}$. Carrés rouges : données expérimentales [6]. Carrés bleus : modèle UNIQUAC.	112
3.3.6 Eau - Acétate d'éthyle - Alcool furfurylique à $T = 25^{\circ}\text{C}$. Carrés rouges : données expérimentales [7]. Carrés bleus : modèle UNIQUAC.	113
3.3.7 Eau - Acétate d'éthyle - Acide formique à $T = 35^{\circ}\text{C}$. Carrés rouges : données expérimentales [8]. Carrés bleus : modèle UNIQUAC.	113
3.3.8 Eau - Acétate d'éthyle - Acide propionique à $T = 20^{\circ}\text{C}$. Carrés rouges : données expérimentales [9]. Carrés bleus : modèle UNIQUAC.	114
3.3.9 Comparaison des équilibres liquide - liquide expérimentaux indépendants de l'identification et des équilibres générés à l'aide du modèle UNIQUAC.	116
3.3.10 Acétate d'éthyle - Méthanol - Eau à $P = 1 \text{ atm}$. Lignes rouges : données expérimentales [10]. Ligne bleue : modèle UNIQUAC.	121

TABLE DES FIGURES

3.3.11	Acétate d'éthyle - acide acétique à $T = 50^{\circ}\text{C}$. Carrés rouges : données expérimentales [11]. Ligne bleue : modèle UNIQUAC.	122
3.3.12	Acétate d'éthyle - Acide propionique à $T = 50^{\circ}\text{C}$. Carrés rouges : données expérimentales [12]. Ligne bleue : modèle UNIQUAC.	122
3.3.13	Acétate d'éthyle - Acétol à $P = 1 \text{ atm}$. Carrés rouges : données expérimentales ébulliométriques. Ligne bleue : modèle UNIQUAC.	123
3.3.14	Acétate d'éthyle - Acétol à $P = 1 \text{ atm}$. Carrés rouges : données expérimentales ébulliométriques. Ligne bleue : modèle UNIQUAC.	123
3.3.15	Acétate d'éthyle - Acide acétique - Acide propionique à $T = 50^{\circ}\text{C}$. Carrés rouges : données expérimentales [12]. Ligne bleue : modèle UNIQUAC.	125
3.3.16	Acétate d'éthyle - Eau - Méthanol à $P = 1 \text{ atm}$. Carrés rouges : données expérimentales [13]. Ligne bleue : modèle UNIQUAC.	125
4.1.1	Procédé de valorisation de l'acide acétique, de l'acétol et du glycolaldéhyde proposé par Vitasari et al. [14]	134
4.3.1	Organigramme de la méthodologie mise en place pour la conception du procédé de séparation.	140
4.3.2	Arbre des possibilités de la conception du procédé de valorisation de l'acide acétique et de l'eugénol.	143
4.3.3	Équilibre liquide - vapeur du binaire eau - acide acétique à $P = 1 \text{ atm}$ [15].	147
4.3.4	Arbre des possibilités pour la conception du procédé de valorisation de l'acide acétique et de l'eugénol.	148
4.4.1	Arbre des possibilités du traitement des coproduits de torréfaction en sortie du torréfacteur.	154
4.4.2	Taux de récupération global des composés cibles en sortie du second étage de condensation en fonction de la température de condensation.	155
4.4.3	Arbre des possibilités du procédé de valorisation des coproduits de la torréfaction du bois : traitement de la phase vapeur.	157

TABLE DES FIGURES

4.4.4	Colonne de distillation réactive.	159
4.4.5	Arbre des possibilités du procédé de valorisation des coproduits de la torréfaction du bois.	161
5.1.1	Représentation schématique de la condensation étagée.	170
5.1.2	Taux de récupération des coproduits de torréfaction en fonction de la température de sortie du premier étage de condensation.	171
5.1.3	Taux de récupération des coproduits de torréfaction en fonction de la température de sortie du deuxième étage de condensation.	172
5.1.4	Photographie des condensats de torréfaction après les deux étages, de K. Lê Thành (CIRAD). A gauche : condensats en sortie du premier étage de condensation. Au milieu : condensats en sortie du second étage de condensation. A droite : condensats issus de l'absorption dans l'eau de l'effluent gazeux sortant des deux condenseurs.	174
5.1.5	Comparaison des résultats de simulation aux compositions expérimentales en sortie de condensation étagée (Premier étage : 105°C, Second étage : -15°C, P = 1 atm).	176
5.2.1	Schéma du <i>procédé thermique</i> de valorisation des coproduits issus de la torréfaction du bois.	179
5.2.2	Paramètres opératoires utilisés pour la simulation des opérations unitaires du <i>procédé thermique</i>	181
5.2.3	Bilans de matière sur tous les composés du procédé thermique.	186
5.3.1	Schéma du procédé avec extraction par solvant vert pour la valorisation des coproduits issus de la torréfaction du bois.	196
5.3.2	Paramètres opératoires utilisés pour la simulation des opérations unitaires du procédé thermique de valorisation des coproduits de torréfaction.	197
5.3.3	Bilans de matière sur tous les composés du procédé extractif.	202
5.4.1	Présentation du pilote VIBRATO au CIRAD.	221

TABLE DES FIGURES

5.4.2 Photographie de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la déttection par ionisation de flamme.	237
5.4.3 Courbes d'étalonnage.	240
5.4.4 Répétition des analyses des solutions de concentration 1000 ppm. . .	241
5.4.5 Observation du vieillissement du glycolaldéhyde au cours du temps. .	244
5.4.6 Photographies de l'ébulliomètre Pignat et de ses accessoires (pompe à vide, groupe froid).	246
5.4.7 Ébulliomètre sous vide Pignat.	246
5.4.8 Étude ébulliométrique de l'équilibre liquide - vapeur du binaire eau - éthanol à $P = 997$ mbar (triangles bleus). Comparaison avec les données expérimentales issues de la DECHEMA (carrés rouges).	248
5.4.9 Schéma de principe de l'ébulliomètre sous vide Pignat après modifica- tions de l'instrumentation.	250
5.4.10 Mesure de la température de la phase vapeur et de la phase liquide de l'eugénol pur dans l'ébulliomètre au cours du temps à $P = 25$ mbar. .	251
5.4.11 Bilans matière de l'acide acétique dans le <i>procédé thermique</i>	254
5.4.12 Bilans matière du glycolaldéhyde dans le <i>procédé thermique</i>	255
5.4.13 Bilans matière du furfural dans le <i>procédé thermique</i>	256
5.4.14 Bilans matière de l'alcool furfurylique dans le <i>procédé thermique</i>	257
5.4.15 Bilans matière de l'eugénol dans le <i>procédé thermique</i>	258
5.4.16 Bilans matière du formaldéhyde dans le <i>procédé thermique</i>	259
5.4.17 Bilans matière de l'acide acétique dans le <i>procédé extractif</i>	261
5.4.18 Bilans matière du glycolaldéhyde dans le <i>procédé extractif</i>	262
5.4.19 Bilans matière de l'alcool furfurylique dans le <i>procédé extractif</i>	263
5.4.20 Bilans matière de l'eugénol dans le <i>procédé extractif</i>	264
5.4.21 Bilans matière du formaldéhyde dans le <i>procédé extractif</i>	265

TABLE DES FIGURES

Liste des tableaux

1.1.1 Méthodes analytiques mises en œuvre pour la qualification et la quantification des coproduits issus de la torréfaction du bois.	32
1.1.2 Espèces chimiques quantifiées dans les condensats de torréfaction. . .	34
1.1.3 Conditions opératoires des expériences de torréfaction [16].	35
1.1.4 Composés majoritaires des condensats de torréfaction.	36
1.2.1 Domaines d'application des composés présents dans les condensats de torréfaction.	39
1.2.2 Prix sur le marché disponibles pour certains composés présentant un intérêt commercial (prix valables en 2007).	40
1.3.1 Critères de sélection du milieu modèle parmi les composés majoritaires des condensats et les composés cibles du procédé.	43
1.3.2 Composé modèle représentatif de la famille des sucres.	44
1.3.3 Composition du milieu modèle représentatif des coproduits de torréfaction.	45
3.1.1 Critères physico-chimiques d'un bon solvant.	84
3.1.2 Catégories des risques et dangers des solvants.	86
3.1.3 Critères procédé d'un bon solvant d'extraction.	87
3.2.1 Paramètres de solubilité et rayon de solubilité expérimentaux des condensats de torréfaction.	93
3.2.2 Résultats de la comparaison entre les solvants et la cible avec HSPIP.	94
3.2.3 Coefficients de distribution expérimentaux des composés organiques. .	102

3.3.1 Coefficients d'interaction binaire UNIQUAC identifiés ou à identifier pour les équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide.	104
3.3.2 Données expérimentales utilisées pour l'identification du modèle UNIQUAC des équilibres liquide-liquide avec l'eau et l'acétate d'éthyle. . .	106
3.3.4 Taux de récupération des composés dans le résidu et le raffinat. . . .	107
3.3.3 Paramètres de la simulation de l'extraction de l'eugénol dans l'acétate d'éthyle.	108
3.3.5 Coefficients d'interaction binaires UNIQUAC estimés (cal/mol). . . .	109
3.3.6 Erreurs relatives moyennes des compositions des composés organiques en phase aqueuse et en phase organique calculées pour chaque diagramme de phase.	110
3.3.7 Erreurs relatives moyennes des compositions des composés organiques en phase aqueuse et en phase organique calculées pour chaque diagramme de phase.	115
3.3.8 Données expérimentales utilisées pour l'identification du modèle UNIQUAC des équilibres liquide-vapeur avec l'acétate d'éthyle.	118
3.3.9 Coefficients d'interaction binaire UNIQUAC estimés.	120
3.3.10 Erreurs relatives moyennes des compositions et pression (ou température) calculées pour chaque diagramme de phase.	121
3.3.11 Erreurs relatives moyennes des compositions et pression (ou température) calculées pour chaque diagramme de phase.	124
4.1.1 Avantages et inconvénients des opérations unitaires mises en œuvre pour la valorisation des composés phénoliques.	133
4.2.1 Avantages et inconvénients des opérations unitaires potentiellement utilisées pour la conception du procédé de séparation.	139
4.3.1 Exemple d'application de la méthodologie de conception de procédé. .	142
4.3.2 Tableau de comparaison des opérations unitaires appliqué au Flux 3. .	144
4.3.3 Exemples de procédés de séparation par extraction liquide-liquide du mélange eau/acide acétique proposés dans la littérature.	145

4.3.4 Exemples de procédés de séparation par distillation du mélange eau/acide acétique proposés dans la littérature.	146
4.4.1 Échelle de volatilité du milieu modèle.	151
4.4.2 Avantages et inconvénients de la modulation de la condensation étagée.	152
4.4.3 Avantages et inconvénients du traitement du flux procédé en sortie de condensation étagée.	158
4.4.4 Avantages et inconvénients du traitement du flux procédé en sortie de condensation étagée.	160
5.1.1 Composition d'un effluent gazeux issu de la torréfaction de pin séché en considérant les mêmes proportions que celles obtenues sur VIBRATO (2-3% humidité).	169
5.1.2 Définition des taux de récupération des composés après condensation.	170
5.1.3 Taux de récupération totaux des composés cibles après les deux étages de condensation.	173
5.1.4 Comparaison des compositions expérimentales et simulées en sortie des étages de condensation (Premier étage : 105°C, Second étage : -15°C, P = 1 atm).	175
5.2.1 Spécifications des opérations unitaires du <i>procédé thermique</i>	180
5.2.3 Nomenclature des courants de sortie du procédé thermique.	182
5.2.2 Taux de récupération globaux de tous les composés dans le <i>procédé thermique</i>	183
5.2.4 Composition du courant « Sortie Acide acétique ».	185
5.2.5 Composition du courant « Sortie Glycolaldéhyde ».	187
5.2.6 Composition du courant « Sortie Alcool furfurylique ».	188
5.2.7 Compositions des courants de sortie « Sortie Eugénol » et « Sortie Lourds ».	189
5.2.8 Composition du courant « Sortie Formol » et « Sortie Formol 2 ». . .	190
5.2.9 Consommations énergétiques des colonnes du <i>procédé thermique</i>	191

5.2.1	Résultats du <i>procédé thermique</i> de valorisation des coproduits de torréfaction du pin à 300°C.	193
5.3.1	Spécifications des opérations unitaires du procédé avec extraction par solvant vert pour la valorisation des coproduits issus de la torréfaction du bois.	198
5.3.3	Notations pour les courants de sortie du procédé extractif.	199
5.3.2	Taux de récupération globaux de tous les composés dans le <i>procédé extractif</i>	200
5.3.4	Composition du courant « Sortie Acide acétique ».	201
5.3.5	Composition du courant « Sortie Glycolaldéhyde ».	203
5.3.6	Composition du courant « Sortie Alcool furfurylique ».	203
5.3.7	Compositions des courants de sortie « Sortie Eugénol » et « Sortie Lourds ».	204
5.3.8	Consommations énergétiques des colonnes du <i>procédé extractif</i>	205
5.3.9	Résultats du procédé thermique de valorisation des coproduits de torréfaction du pin à 300°C.	207
5.4.1	Comparaison des performances des deux schémas de procédé.	209
5.4.2	Liste des espèces identifiées par les trois laboratoires et des biomasses à partir desquelles ces espèces ont été identifiées. [1/2] Légende : P : Pin, F : Frêne, M : Miscanthus, PB : Paille de blé; bleu : composé quantifié.	223
5.4.3	Liste des espèces identifiées par les trois laboratoires et des biomasses à partir desquelles ces espèces ont été identifiées (P : Pin, F : Frêne, M : Miscanthus, PB : Paille de blé) [2/2].	224
5.4.4	Liste des espèces identifiées par deux laboratoires et des biomasses à partir desquelles ces espèces ont été identifiées. Légende : P : Pin, F : Frêne, M : Miscanthus, PB : Paille de blé; bleu : composé quantifié.	225
5.4.5	Liste des espèces identifiées par un laboratoire et des biomasses à partir desquelles ces espèces ont été identifiées. Légende : P : Pin, F : Frêne, M : Miscanthus, PB : Paille de blé; bleu : composé quantifié.	226

5.4.6	Liste des espèces identifiées par un laboratoire et des biomasses à partir desquelles ces espèces ont été identifiées. Légende : P : Pin, F : Frêne, M : Miscanthus, PB : Paille de blé ; bleu : composé quantifié.	227
5.4.7	Liste des espèces identifiées par un laboratoire et des biomasses à partir desquelles ces espèces ont été identifiées. Légende : P : Pin, F : Frêne, M : Miscanthus, PB : Paille de blé ; bleu : composé quantifié.	228
5.4.8	Liste des espèces identifiées par un laboratoire et des biomasses à partir desquelles ces espèces ont été identifiées. Légende : P : Pin, F : Frêne, M : Miscanthus, PB : Paille de blé ; bleu : composé quantifié.	229
5.4.9	Critères physiques des solvants candidats (1/5).	231
5.4.10	Critères physiques des solvants candidats (2/5).	232
5.4.11	Critères physiques des solvants candidats (3/5).	233
5.4.12	Critères physiques des solvants candidats (4/5).	234
5.4.13	Critères physiques des solvants candidats (5/5).	235
5.4.14	Paramètres de la colonne chromatographique et du détecteur à ionisa- tion de flamme.	238
5.4.15	Temps de rétention des composés du milieu modèle et de l'étalon interne.	239
5.4.16	Équations des droites d'étalonnage.	242
5.4.17	Coefficients de variation.	242
5.4.18	Présentation des différents éléments de l'ébulliomètre.	247
5.4.19	Modifications et améliorations de l'ébulliomètre sous vide.	249

Introduction

Contexte de l'étude

Dans le contexte économique et environnemental actuel, une alternative au pétrole comme matière première est recherchée que ce soit dans le secteur de l'énergie ou de la chimie. La biomasse lignocellulosique est considérée comme une source de carbone renouvelable possédant un grand potentiel pour une valorisation énergétique et chimique et constitue une solution via la filière Biomass To Liquid.

Le terme de biomasse lignocellulosique regroupe toute matière organique d'origine végétale composée de lignine, de cellulose et d'hémicellulose [17, 18]. On distingue deux types de biomasse lignocellulosique :

- la biomasse sèche comme le bois (bûches, plaquettes, granulés, ...), et ses sous-produits (écorces, branches, pailles, ...).
- la biomasse humide composée des produits traditionnels de l'agriculture (céréales, canne à sucre ...), les sous-produits de l'industrie (matières grasses, amidons, liqueurs de l'industrie papetière, ...), et les déchets organiques (déchets ménagers, fumier, boues, ...).

La biomasse lignocellulosique étudiée dans le cadre de notre étude est une biomasse sèche et nous nous sommes plus particulièrement intéressés au **pin**, au **frêne**, au **miscanthus** et à la **paille de blé**.

La thermo-conversion de la biomasse sèche dans le cadre de la filière Biomass To Liquid [1] présentée sur la figure 0.0.1 comprend la collecte de la biomasse, le prétraitement de la biomasse, et différentes possibilités d'utilisation énergétique de la biomasse (gazéification, combustion, production de biocarburants, ...).

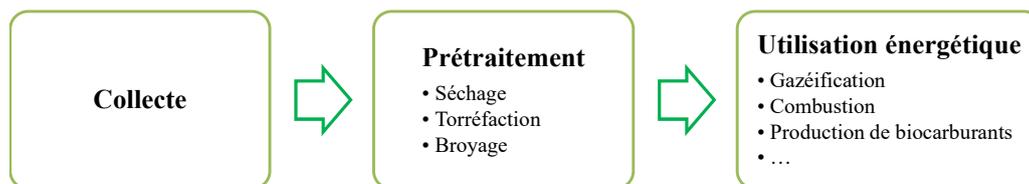


FIGURE 0.0.1: Organigramme de la filière Biomass to Liquid [1].

Le pré-requis pour la gazéification est le broyage de la biomasse en fines particules d'un diamètre de l'ordre de $200 \mu m$. Une forte consommation énergétique est nécessaire pour obtenir cette taille de particules à partir du bois [2]. Devant le coût et la difficulté de cette étape de prétraitement, une alternative proposée est le prétraitement par torréfaction. En effet, comme le montre la figure 0.0.2, l'énergie consommée lors du broyage est significativement réduite en utilisant une biomasse préalablement torréfiée. Elle se rapproche de celle consommée pour le broyage du charbon [2].

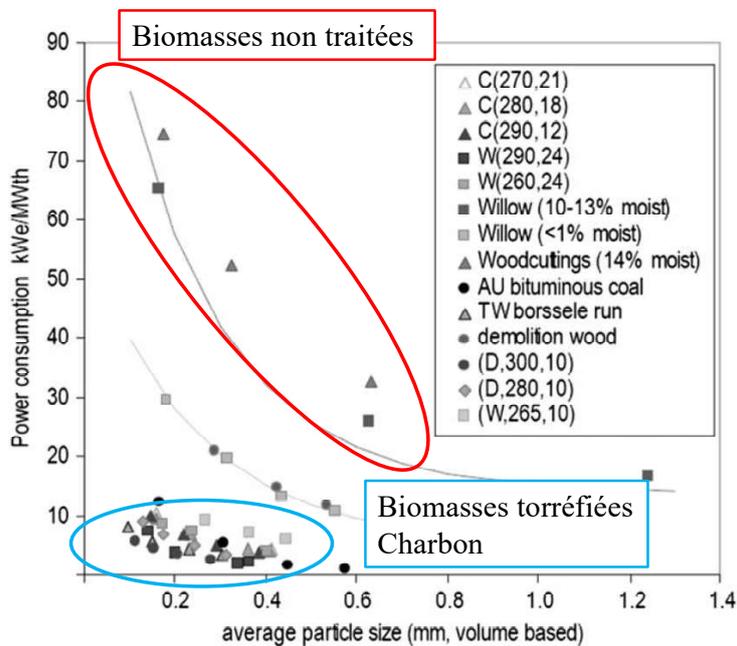


FIGURE 0.0.2: Comparaison de la consommation énergétique pour le broyage de quatre types de biomasses traitées et non-traitées : copeaux de bois (C), saule (W), bois issus des déchets de chantiers (D) par rapport au charbon. Les températures et temps de séjour sont indiqués entre parenthèses pour les biomasses traitées. [2]

La torréfaction de la biomasse est un procédé de transformation thermique « doux » s'effectuant à des températures comprises entre $200^{\circ}C$ et $300^{\circ}C$, sous pression atmosphérique et en défaut d'air avec un temps de séjour compris entre quelques minutes et plusieurs heures [17, 18]. Le produit principal de la torréfaction est un biocombustible solide et le coproduit associé est un effluent gazeux, considéré comme un effluent pénalisant à traiter, ou apportant au mieux un appoint d'énergie pour le procédé. Pourtant, de nombreuses espèces condensables présentes dans cet effluent

gazeux sont des produits potentiellement valorisables selon le principe présenté sur la figure 0.0.3. L'objet du projet ANR INVERTO (INnovation de la chimie VERTe par la TOrréfaction) dans lequel s'inscrivent ces travaux consiste à étudier la faisabilité et l'intérêt de valorisation chimique des coproduits condensables issus de la torréfaction de biomasses lignocellulosiques.

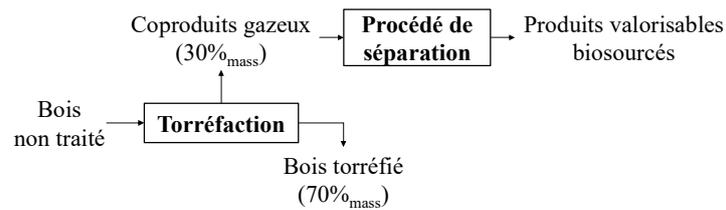


FIGURE 0.0.3: Schéma du procédé de torréfaction du bois et de valorisation de ses coproduits gazeux.

Le projet ANR INVERTO

Ce projet se divise en six tâches définies et étudiées par les partenaires du projet : le CEA de Grenoble, le CIRAD de Montpellier, le LGC de Toulouse et la société PCAS (cf. figure 0.0.4).

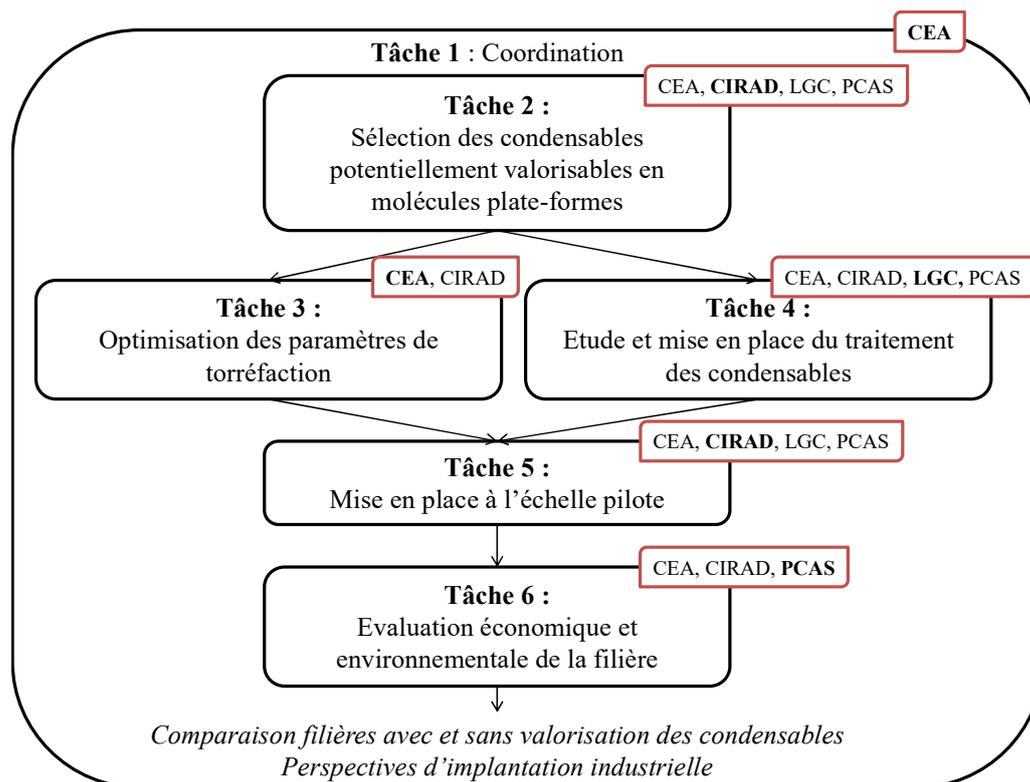


FIGURE 0.0.4: Organigramme du projet ANR INVERTO 12-BIME-0008-01 (2012-2015).

L'objectif de la tâche 2 de ce projet est de déterminer le plus exhaustivement possible la composition des condensables issus de la torréfaction des quatre biomasses sélectionnées pour ce projet (frêne, pin, miscanthus et paille de blé). Cette étude permettra de sélectionner les espèces condensables ayant un fort potentiel de valorisation pour l'industrie chimique et de définir les spécifications attendues sur celles-ci. La tâche 3 concerne l'étude des cinétiques de formation des coproduits pendant la torréfaction des biomasses sélectionnées. Ce travail expérimental doit permettre de mieux appréhender les dynamiques de formation des espèces cibles et de déterminer l'impact des conditions opératoires de la torréfaction sur la production de ces espèces.

La tâche 4 s'intéresse à la conception d'un train de séparation pour la purification des molécules d'intérêt selon les spécifications définies à l'issue de la tâche 2. Les résultats des tâches 3 et 4 doivent alimenter la validation du procédé à l'échelle pilote (tâche 5). Enfin, à partir des résultats de la tâche 5, une évaluation technico-économique de la filière et une analyse de son cycle de vie, tenant compte des aspects toxicité, écotoxicité et « durabilité » des molécules produites, seront réalisées. Des conclusions pourront alors être tirées sur les performances de cette filière, sur son intérêt par rapport à la filière de torréfaction « classique » et sur sa potentialité d'intégration industrielle au sein de bioraffineries.

Objectifs de la thèse

Les travaux présentés dans ce mémoire s'inscrivent dans le cadre des tâches 2 et 4 du projet et consistent à proposer un procédé de séparation pour des composés valorisables présents dans l'effluent gazeux issu de la torréfaction de biomasses lignocellulosiques. Spontanément, une multitude de questions se posent : quelle est la composition des condensats de torréfaction ? Le type de biomasse et les conditions de torréfaction influent-ils sur cette composition ? Quelles sont les propriétés physiques des condensats de torréfaction ? Sont-ils thermiquement et/ou chimiquement stables ? Comment peut-on modéliser leur comportement thermodynamique ? Que cherche-t-on à valoriser parmi les condensats ? Avec quelle pureté ? Quel type d'opérations favoriser dans le procédé de séparation ? etc

Une approche méthodique a été suivie pour comprendre les spécificités des condensats de torréfaction, déterminer les objectifs de leur valorisation et mettre en œuvre le procédé de séparation :

1. Sélection d'un milieu modèle représentatif des condensats de torréfaction
2. Développement d'un modèle thermodynamique pour représenter du comportement du milieu modèle représentatif des condensats
3. Choix des composés cibles et des objectifs du procédé de valorisation
4. Élaboration d'une stratégie de séparation des coproduits

5. Simulation du procédé de séparation dans des conditions industrielles

La première partie de ce manuscrit porte sur l'étude des propriétés des coproduits issus de la torréfaction de la biomasse. Cette étude a fait l'objet d'un important travail d'analyse (identification et quantification de centaines de constituants) par les partenaires du projet. L'utilisation de matières premières complexes issues du monde vivant, comme le bois dans cette étude, met en exergue de nouveaux verrous scientifiques. En particulier la grande diversité et complexité des constituants de ces matières premières et des produits et coproduits de leur transformation explique l'absence fréquente de données expérimentales et la difficulté à quantifier, voire caractériser toutes les molécules présentes dans ces milieux. Sur la base des connaissances accessibles au moment de l'étude, un milieu modèle est proposé et les composés cibles du procédé de séparation ont été définis à partir des résultats expérimentaux disponibles.

La deuxième partie présente l'étude de la représentation du comportement thermodynamique du milieu modèle en vue de la mise en œuvre de séparations par agent thermique ou matière. Ainsi, un modèle représentatif des équilibres liquide-vapeur réactifs du milieu modèle (chapitre 2) et un modèle représentatif des équilibres liquide-liquide entre le milieu modèle et un solvant (chapitre 3) ont-ils été définis.

La dernière partie est consacrée à la conception et la simulation du procédé de séparation. Grâce aux connaissances acquises par l'étude des caractéristiques des coproduits et la modélisation de leur comportement à l'équilibre thermodynamique, une stratégie de valorisation a été élaborée (chapitre 4) puis simulée (chapitre 5). Malgré l'incertitude sur la quantification des condensats, une méthodologie rigoureuse basée sur la description thermodynamique d'un mélange représentatif de ces mélanges complexes a été mise en œuvre.

A partir de règles heuristiques de conception des procédés, il est possible de définir les meilleures stratégies de séparation-purification et de les valider par les simulations numériques des procédés ainsi définis, en utilisant des logiciels commerciaux.

La définition de ces mélanges représentatifs et leur traitement sont basés sur les données disponibles au temps t et toute la méthodologie pourra être adaptée et réutilisée au fur et à mesure de l'avancement de la connaissance des milieux. C'est donc

une approche généralisable à la conception de procédés de valorisation de différentes matières premières de ce type (ex : huiles de pyrolyse).

Cette méthodologie permet de définir les voies de valorisation, de les évaluer d'un point de vue technique et énergétique et de les comparer pour identifier celles présentant le meilleur potentiel. Il s'agit de la première étape pour la mise en place d'un procédé, en particulier car elle fournit les données nécessaires à l'analyse technico-économique de la filière et au pré-dimensionnement des opérations unitaires à l'échelle industrielle.

Enfin plus largement cette démarche a l'ambition de définir un outil permettant de développer de manière rigoureuse et raisonnée les nouveaux procédés industriels, participant ainsi aux efforts des chercheurs et industriels pour exploiter au mieux les nouveaux gisements de matière première que constitue la biomasse.

Première partie

Coproduits de la torréfaction : identification et valorisation

Chapitre 1

Étude des coproduits gazeux issus de la torréfaction du bois

Introduction

Les coproduits issus de la torréfaction du bois sont un mélange très complexe. Une partie importante du projet INVERTO a consisté à caractériser ces produits pour atteindre un double objectif : comprendre les phénomènes mis en jeu lors de la torréfaction, et proposer une stratégie pour la conception d'un procédé de valorisation de ces coproduits.

L'étude de l'effluent gazeux issu de la torréfaction du bois a fait l'objet d'un travail expérimental important d'acquisition et d'analyse des données développé conjointement au CIRAD de Montpellier, au CEA de Grenoble et au CRITT Génie des Procédés de Toulouse sur différents dispositifs (cf. figures 1.0.1a et 1.0.1b). Cette partie analytique est d'une importance capitale pour la conception du procédé de séparation : en connaissant la composition des coproduits gazeux il sera ensuite possible de connaître ses propriétés physiques, et de les utiliser pour définir la stratégie de séparation.



(a) Photo du réacteur TORNADO au CEA (Grenoble). (b) Photo du réacteur ALIGATOR au CIRAD (Montpellier).

FIGURE 1.0.1: Photographies des pilotes à l'échelle laboratoire des partenaires CEA et CIRAD.

Les coproduits de torréfaction sont un effluent gazeux composé d'environ un tiers de composés incondensables et de deux tiers de composés condensables. Les composés

incondensables majoritairement produits pendant la torréfaction sont le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone. Ils ont été détectés et quantifiés grâce à un détecteur infrarouge par transformée de Fourier (IRTF).

La caractérisation analytique la plus exhaustive des coproduits de torréfaction a été établie au CIRAD par K. Lê Thành et al. [16]. Un pilote de torréfaction à l'échelle laboratoire, nommé ALIGATOR (cf. figure 1.0.1b), a été mis en place, couplant une thermobalance à un système de condensation (cf. annexe 1.1). Le système de condensation est fixé à -20°C afin de récupérer au mieux les espèces condensables et effectuer une identification la plus exhaustive possible. Ils sont désignés sous le terme de condensats de torréfaction. Pour cela, ces condensats sont ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS). Cette méthode d'analyse des condensats est à la fois qualitative et quantitative.

Enfin, une comparaison inter-laboratoire a permis d'aboutir à une liste d'environ 200 composés identifiés dans les condensats de torréfaction. Devant une telle complexité, il est incontournable de choisir un mélange modèle, comprenant un nombre de constituants limité et qui soit représentatif des propriétés physicochimiques des coproduits nécessaires à la conception du procédé de séparation.

1.1 Caractérisation des espèces condensables présentes dans les coproduits de torréfaction du bois

1.1.1 Identification des espèces condensables présentes dans les coproduits de torréfaction

Les méthodes analytiques utilisées pour l'identification puis la quantification des espèces condensables présentes dans les coproduits de torréfactions sont présentées dans le tableau 1.1.1.

Les méthodes disponibles au CEA et au CIRAD permettent principalement d'identifier et de quantifier les espèces présentes dans les condensats produits respectivement dans les pilotes TORNADE et ALIGATOR. Pour les pics coélués, le CRITT a développé deux méthodes d'analyse qualitatives : une méthode par GC-MS et une seconde par GC-GC-MS. La GC-MS a permis de déterminer les temps de rétention pour lesquels les pics sont coélués dans la colonne chromatographique. La méthode par GC-GC-MS consiste à réaliser des « coupes à cœur ». Cela signifie que pour les temps de rétention correspondants aux pics coélués, les espèces sont injectées dans une seconde colonne chromatographique possédant des propriétés différentes, de sorte à pouvoir séparer les pics (cf. figure 1.1.1).

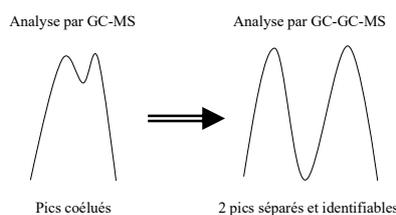


FIGURE 1.1.1: Identification des pics coélués par GC-GC-MS.

Des comparaisons ont été réalisées à partir des analyses qualitatives et quantitatives par GC-MS-FID au CEA, GC-MS au CIRAD, et GC-GC-MS au CRITT sur des condensats produits dans ALIGATOR (CIRAD). Les conditions opératoires de production de ces condensats sont les suivantes : palier de température à 300°C pendant 45 min, puis récupération des condensables par système de refroidissement à -20°C.

1.1. CARACTÉRISATION DES ESPÈCES CONDENSABLES PRÉSENTES DANS LES COPRODUITS DE TORRÉFACTION DU BOIS

TABLE 1.1.1: Méthodes analytiques mises en œuvre pour la qualification et la quantification des coproduits issus de la torréfaction du bois.

Laboratoire	Méthode analytique	Analyse qualitative	Analyse quantitative	Applicabilité de la méthode analytique
CEA de Grenoble	Infrarouge à transformée de Fourier IRTF (détecteur en ligne avec le réacteur de torréfaction)	✓	✓	Coproduits à l'état gazeux
	Chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse et un détecteur à ionisation de flamme GC-MS-FID	✓	✓	Condensats
	Dosage par Karl-Fisher		✓	Eau
CIRAD	Chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse GC-MS	✓	✓	Condensats
	Chromatographie liquide à haute résolution couplée à un détecteur à ultra-violets HPLC-UV	✓		Condensats non analysables en GC (non volatils ou instables thermiquement)
	Dosage par Karl-Fisher		✓	Eau
CRITT	Chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse GC-MS	✓		Condensats
	Chromatographie gazeuse à deux dimensions couplée à un spectromètre de masse GC-GC-MS	✓		Condensats
	Chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse à haute résolution LC-HRMS	✓	✓	Condensats non analysables en GC (non volatils ou instables thermiquement)

Des condensats venant de la torréfaction des quatre biomasses (pin, frêne, miscanthus, paille de blé) ont été analysés. Ainsi, quatre échantillons de condensats ont été analysés par les trois méthodes analytiques développées par les laboratoires.

Ces comparaisons ont permis d'établir une liste qualitative de 168 espèces identifiées. Parmi les 168 espèces, 45 espèces ont été identifiées par les trois laboratoires et 26 espèces par deux laboratoires. Le recoupement des composés identifiés grâce aux différentes analyses et leur présence dans les condensats issus de plusieurs biomasses permettent de valider l'identification menée sur les condensats de torréfaction pour les quatre biomasses.

44 espèces ont été identifiées uniquement au CRITT grâce aux analyses par GC-GC-MS, qui ont permis de découpler les pics non analysables par analyse en GC-MS du fait de la coélution des pics. Cependant, la méthode développée au CRITT est qualitative, il n'est donc pas possible de connaître les quantités que représentent ces espèces dans les condensats de torréfaction.

L'annexe 1.2 recense tous les composés identifiés dans les condensats de torréfaction, ainsi que les biomasses pour lesquelles ces composés ont été identifiés. Elle recense les espèces identifiées par au moins deux laboratoires, et pour plusieurs biomasses. Leur présence réelle en solution est validée par la multiplication des méthodes et par leur quantification pour certaines d'entre elles. Les espèces identifiées uniquement par un laboratoire sont aussi présentées. Ces composés ont de très fortes probabilités d'être présents dans les condensats de torréfaction. Leur présence pourra être vérifiée expérimentalement par injection des composés standards et comparaison de leurs temps de rétention.

Enfin, parmi les 168 espèces identifiées, 32 sont aussi quantifiées par les méthodes analytiques mises en place (cf. tableau 1.1.2). Ces analyses nous montrent que les condensats de torréfaction constituent une phase majoritairement aqueuse, contenant une très grande diversité de composés organiques, avec un large spectre de masse moléculaire (CH_2O à $C_{20}H_{30}O_2$).

Le milieu modèle doit être représentatif de cette diversité de composés et de familles chimiques. Pour la conception et la simulation du procédé de valorisation, il est

1.1. CARACTÉRISATION DES ESPÈCES CONDENSABLES PRÉSENTES DANS LES COPRODUITS DE TORRÉFACTION DU BOIS

indispensable de connaître les quantités des composés sélectionnés dans le milieu modèle. Ceci explique que nous nous intéressions exclusivement aux espèces quantifiées dans les condensats issus de la torréfaction des différentes biomasses.

TABLE 1.1.2: Espèces chimiques quantifiées dans les condensats de torréfaction.

formaldéhyde	alcool furfurylique	guaiacol
méthanol	phénol	4-méthylphénol
acide acétique	5-méthyl-2-furancarboxaldéhyde	syringol
acétol	hydroquinone	4-vinylguaiacol
acide propionique	3-méthyl-2-cyclopenten-1-one	4-éthyl-2-méthoxyphénol
acide formique	3-méthyl-1,2-cyclopentanedione	eugénol
1-hydroxy-2-butanone	DGP	isoeugénol
furfural	lévoglucosan	1-R- α -pinène
2-cyclopenten-1-one	2-méthylphénol	glycolaldéhyde dimère
LAC	5-hydroxyméthylfurfural	1-acétyloxy-2-propanone
4-méthyl-2-méthoxyphénol	3,4-diméthylphénol	

1.1.2 Quantification des espèces condensables présentes dans les coproduits de torréfaction du bois

Les résultats expérimentaux exploités dans cette partie sont issus des travaux de K. Lê Thành [16]. Plusieurs essais expérimentaux ont été menés dans le réacteur de torréfaction ALIGATOR, les conditions opératoires sont détaillées dans le tableau 1.1.3.

TABLE 1.1.3: Conditions opératoires des expériences de torréfaction [16].

Paramètre	Valeur
Masse de l'échantillon de biomasse	$2,5 \pm 0,1 \text{ g}$
Température de torréfaction	250/280/300°C
Température initiale	140°C
Vitesse de chauffage	10°C/min
Durée de la torréfaction	45 min
Atmosphère gazeuse	$N_2 \text{ } 0,055 \text{ NL/min}$
Pression	1 atm
Température du condenseur	-20°C

La figure 1.1.2 présente les familles chimiques identifiées dans les condensats de torréfaction : l'eau, les acides, les aldéhydes, les cétones, les alcools, les furanes, les guaïacols, les sucres, les phénols, et les terpènes.

La figure 1.1.2 a été obtenue en moyennant les compositions obtenues pour les essais expérimentaux réalisés sur toutes les biomasses à 300°C. Elle met en évidence qu'environ 23% de la matière organique n'est pas quantifiée dans les condensats. Cette part est certes élevée mais a fait l'objet de nettes améliorations au cours de l'étude (au départ, environ 40% de la matière organique n'était pas quantifiée). L'unique voie d'amélioration pour le bouclage du bilan matière est d'étalonner de plus en plus de composés identifiés dans les condensats. Il est important de noter qu'à aires de pic équivalentes, deux composés peuvent avoir des facteurs de réponse, donc des concentrations, très différents. Il est très difficile de conjecturer quel composé sera majoritaire

1.1. CARACTÉRISATION DES ESPÈCES CONDENSABLES PRÉSENTES DANS LES COPRODUITS DE TORRÉFACTION DU BOIS

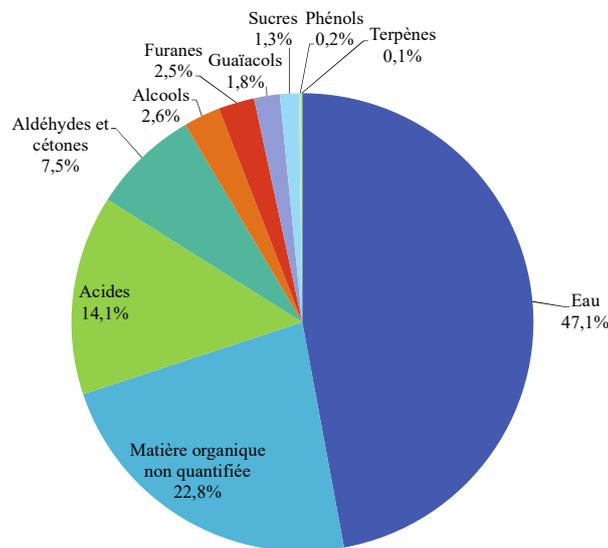


FIGURE 1.1.2: Composition globale des condensats de torréfaction analysés par GC-MS.

au vu d'un chromatogramme. L'étalonnage des différents détecteurs analytiques est un projet sur le long terme qui permettra de fiabiliser la caractérisation quantitative des condensats de torréfaction.

La figure 1.1.3 montre les compositions des composés organiques condensables issus de la torréfaction du pin, du frêne, du miscanthus et de la paille de blé après torréfaction dans ALIGATOR à 300°C pendant 45 min. Les composés majoritaires (fraction massique supérieure ou égale à 1%) sont répertoriés dans le tableau 1.1.4. Il est important de remarquer que ces 14 composés représentent plus de 95% de la masse totale quantifiée connue (eau + fraction organique) des condensats de torréfaction.

TABLE 1.1.4: Composés majoritaires des condensats de torréfaction.

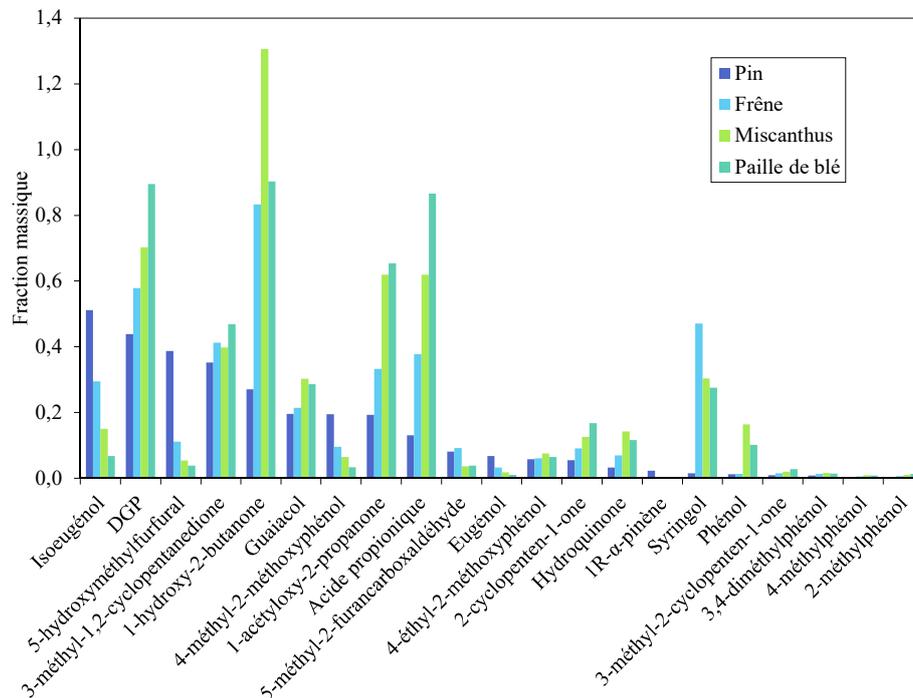
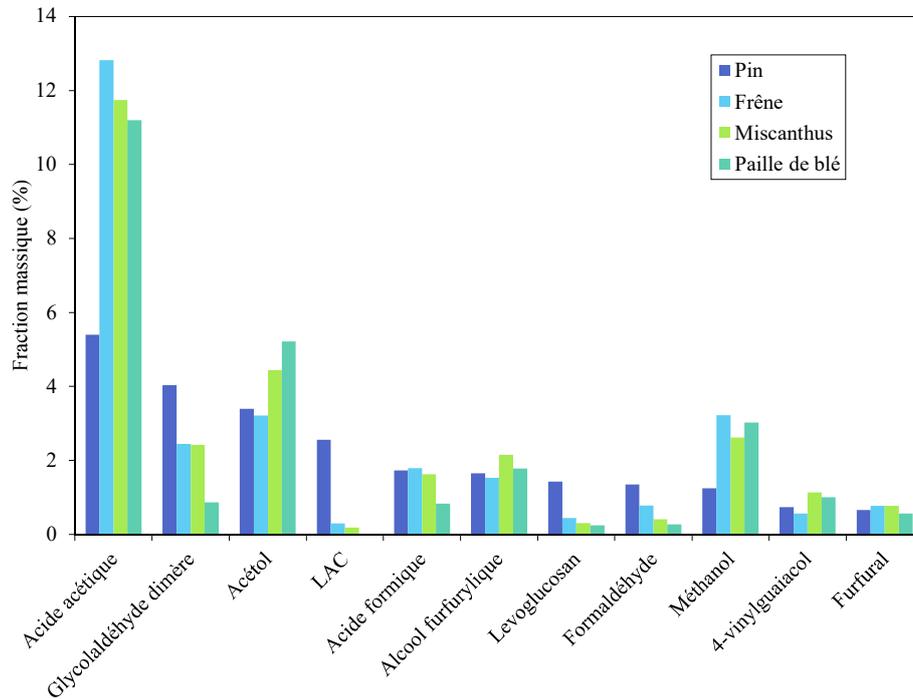
eau	méthanol	acétol
acide acétique	formaldéhyde	1-hydroxy-2-butanone
acide formique	glycolaldéhyde dimère	LAC
alcool furfurylique	furfural	levoglucosan
2-méthoxy-4-vinylphénol	acide propionique	

Une conclusion importante de cette étude est que les condensats de torréfaction contiennent les mêmes composants organiques majoritaires quelle que soit la biomasse utilisée. La principale différence entre les condensats issus de la torréfaction

CHAPITRE 1. ÉTUDE DES COPRODUITS GAZEUX ISSUS DE LA TORRÉFACTION DU BOIS

des quatre biomasses est leurs compositions. Torrifier du pin conduira à une production plus importante de glycolaldéhyde, de formaldéhyde, de LAC, d'isoeugénol et de 5-hydroxyméthylfurfural que les autres biomasses. Le frêne, la paille de blé et le miscanthus privilégient quant à eux la formation d'acide acétique, d'acide propionique et du 1-hydroxy-2-butanone, et de composés minoritaires tels que le 3-méthyl-1,2-cyclopentanedione, et du 1-acétyloxy-2-propanone.

1.1. CARACTÉRISATION DES ESPÈCES CONDENSABLES PRÉSENTES DANS LES COPRODUITS DE TORRÉFACTION DU BOIS



Fraction massique (%)	Pin	Frêne	Miscanthus	Paille de blé
Eau	44%	43%	49%	53%
Fraction organique totale quantifiée	27%	32%	33%	30%
Fraction organique non quantifiée	29%	25%	18%	17%

FIGURE 1.1.3: Composition des condensats issus de la torréfaction des quatre bio-masses à 300°C, pendant 45 min.

1.2 Intérêt des coproduits issus de la torréfaction du bois

Un grand nombre des composés présents dans les coproduits de torréfaction sont utilisés dans l'industrie chimique. Une étude a été menée par la société PCAS afin de recenser les domaines d'application des composés (cf. tableau 1.2.1) et leur prix de marché quand ils sont disponibles dans la littérature (cf. tableau 1.2.2). Cette étude ne comprend pas tous les composés identifiés étant donné leur grand nombre.

TABLE 1.2.1: Domaines d'application des composés présents dans les condensats de torréfaction.

Alimentaire	Pharmaceutique	Cosmétique	Intermédiaires de synthèse	Polymères (plastiques/colles/résines/peintures)
Acide acétique	Gaïacol	Gaïacol	Furfural	Furfural
Acide formique	Syringol	Eugénol	Alcool furfurylique	Méthanol
Acide propionique	o-Crésol	iso-Eugénol	Acide acétique	Formaldéhyde
Furfural	m-Crésol	Phénol	Formaldéhyde	Acide acétique
Alcool furfurylique	Phénol	Les terpènes (1-R- α -pinène, etc)	Phénol	Alcool furfurylique
Acétol	Glycolaldéhyde		Méthanol	Syringol
Eugénol et iso-Eugénol	Acide formique		Pyridine	Hydroquinone
p-Crésol	Pyridine		o-Crésol	Benzofurane
4-Ethylgaïacol			3,4-Xylénol	
Syringol			Hydroquinone	

Le composé présentant le prix de marché le plus élevé est l'eugénol, il est utilisé dans le domaine des cosmétiques et de l'alimentaire. Il est responsable de l'arôme de clou de girofle. Devant son intérêt, il est sélectionné comme composé cible du procédé

1.2. INTÉRÊT DES COPRODUITS ISSUS DE LA TORRÉFACTION DU BOIS

TABLE 1.2.2: Prix sur le marché disponibles pour certains composés présentant un intérêt commercial (prix valables en 2007).

Composé	Prix sur le marché en 2007*
Acétol	0,636 €/kg
Acide acétique	1,5 €/kg
Acide formique	1,35 €/L
Acide propionique	1 €/kg
Eugénol	7 - 8 €/kg
Formaldéhyde	0,5 €/kg
Alcool furfurylique	1,6 - 2 \$/kg
Furfural	1,6 - 2 \$/kg
Glycolaldéhyde	0,85 €/kg
Phénol	2 \$/kg
Méthanol	0,94 - 2,53 €/kg

*Prix disponibles sur le site internet suivant :

<http://www.icis.com/chemicals/channel-info-chemicals-a-z/>

de valorisation. Le phénol est le deuxième composé au prix de marché le plus élevé. Cependant il est très minoritaire parmi les composés des condensats de torréfaction. Il n'est pas choisi comme composé cible.

De même, les terpènes sont connus pour leur intérêt commercial et leur prix élevé, mais ils sont des composés très minoritaires des condensats de torréfaction. Leur valorisation n'est pas envisagée dans les condensats de torréfaction.

Les composés cibles sont choisis parmi les composés quantifiés présentant une teneur supérieure à 1%, sauf l'eugénol étant donné son prix de marché intéressant. Finalement, les composés cibles sélectionnés en accord avec les partenaires du projet pour le procédé de valorisation sont :

- l'acide acétique
- le furfural
- l'eugénol
- le glycolaldéhyde
- le formaldéhyde

1.3 Choix du milieu modèle représentatif de la sortie gazeuse de torréfaction

Les critères de sélection du milieu modèle sont basés sur les propriétés physico-chimiques des coproduits de torréfaction et sur plusieurs critères liés à la conception du procédé.

La composition des coproduits de torréfaction est très complexe, 168 constituants ont été identifiés et 32 sont quantifiés. Un handicap important pour la sélection du milieu modèle est que le bilan matière n'est pas respecté, un quart de la composition des condensats est inconnu (cf. section 1.1). Il est donc important de prendre en compte que le milieu modèle ne peut pas être représentatif de la totalité des coproduits de torréfaction et est amené à évoluer. De plus, les constituants présents dans les condensats de torréfaction sont peu étudiés dans la littérature et peu de données expérimentales sont disponibles, ce qui constitue une difficulté majeure pour l'élaboration d'un modèle thermodynamique pour le comportement à l'équilibre des condensats.

Le milieu modèle doit représenter l'ensemble des familles chimiques présentes : les incondensables, l'eau, les acides, les aldéhydes et les cétones, les alcools, les furanes, les guaiacols, les sucres, les phénols, et les terpènes. Cependant, les phénols et les terpènes sont très minoritaires dans les condensats de torréfaction (fraction inférieure à 0,5% des condensats) et ne font pas partie des composés cibles du procédé. De ce fait, les phénols et les terpènes n'ont pas été pris en compte dans le milieu modèle.

Plusieurs critères liés à la conception du procédé de valorisation doivent être pris en compte pour la composition du milieu modèle. Les composés cibles du procédé de séparation sont inclus dans le milieu modèle : l'acide acétique, le furfural, l'eugénol, le glycolaldéhyde et le formaldéhyde. Les gammes de volatilité et de masses moléculaires, la réactivité des composants, et l'instabilité thermique des condensats influent sur les opérations unitaires utilisées pour la conception du procédé de séparation. Le milieu modèle doit être représentatif de l'importante diversité des propriétés des condensats de torréfaction. Le tableau 1.3.1 recense les propriétés suivantes des constituants

1.3. CHOIX DU MILIEU MODÈLE REPRÉSENTATIF DE LA SORTIE GAZEUSE DE TORRÉFACTION

majoritaires quantifiés des condensats de torréfaction :

- famille chimique
- cible du procédé
- disponibilité de la fiche de sécurité
- disponibilité dans la littérature et les bases de données thermodynamiques (DE-THERM, DIPRR)
- température normale d'ébullition à 1 atm
- masse molaire
- réactivité
- instabilité thermique

Les composés majoritaires et les cibles du procédé incluent les différentes familles chimiques présentes dans les condensats de torréfaction. Il est aussi important de vérifier la disponibilité dans la littérature et dans les bases de données thermodynamiques (DIPRR, DETHERM) des propriétés suivantes :

- propriétés physiques des molécules (atomiques, changement de phase, thermiques, pression, thermodynamiques...)
- propriétés d'équilibre multiconstituants (équilibres liquide-vapeur, liquide-liquide, équilibres chimiques)

Les condensats de torréfaction contiennent de nombreuses molécules peu étudiées dans la littérature comme les sucres ou les gaïacols. Ces informations sont nécessaires pour modéliser le comportement à l'équilibre du milieu modèle et pour la conception du procédé de séparation. Du fait de l'absence de données concernant le 1-hydroxy-2-butanone, le 2-méthoxy-4-vinylphénol, le LAC et le DGP, nous avons choisi de ne pas inclure ces constituants dans le milieu modèle.

Cas particulier du formaldéhyde Les condensats de torréfaction sont un milieu réactif, où des équilibres chimiques doivent être pris en compte dans la description thermodynamique [21]. Le méthylène glycol, l'hémiformal, les poly(oxyméthylène) glycols et les poly(oxyméthylène) hémiformals proviennent de la polymérisation du formaldéhyde avec l'eau et le méthanol. Ils sont pris en compte dans le milieu modèle

CHAPITRE 1. ÉTUDE DES COPRODUITS GAZEUX ISSUS DE LA TORRÉFACTION DU BOIS

TABLE 1.3.1: Critères de sélection du milieu modèle parmi les composés majoritaires des condensats et les composés cibles du procédé.

Constituant	Famille chimique	Cibles du procédé	Disponibilité de la fiche de sécurité	Disponibilité des données	$T_{eb}(1 atm)$ (°C)	M_W (g/mol)	Réactivité	Instabilité thermique
eau	-	non	oui	oui	100	18	non	non
méthanol	alcool	non	oui	oui	64	32	non	non
acide formique	acide	non	oui	oui	101	46	dimérisation en phase vapeur [19]	non
acide acétique	acide	oui	oui	oui	118	60	dimérisation en phase vapeur [20]	non
acide propionique	acide	non	oui	oui	141	74	dimérisation en phase vapeur [19]	non
formaldéhyde	aldéhyde	oui	oui	oui	-19	30	polymérisation en phase liquide et en présence d'eau et de méthanol sous forme de poly(oxy méthylène) glycols et hémiformals [21]	cristallisation à faible température [22]
acétol	cétone	non	oui	oui	146	74	non	non
1-hydroxy-2-butanone	cétone	non	oui	non	163*	88	inconnu	inconnu
glycolaldéhyde dimère	cétone	oui	oui	littérature : oui bases de données thermodynamiques : non	150	120	polymérisation du glycolaldéhyde monomère en phase liquide (dimère, hexamère) en milieu basique cristallisation dans le chloroforme [23]	inconnu
2-méthoxy-4-vinylphénol	gaïacol	non	oui	non	264*	150	inconnu	inconnu
eugénol	gaïacol	oui	oui	non	254	164	non	non
furfural	furane	oui	oui	oui	162	96	non	non
alcool furfurylique	furane	non	oui	oui	170	98	non	non
levoglucosan	sucré	non	oui	non	334	162	non	dégradation à haute température [24]
LAC	sucré	non	non	non	485*	144	inconnu	inconnu
DGP	sucré	non	non	non	414*	144	inconnu	inconnu

* propriété prédite à partir de la structure de la molécule.

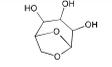
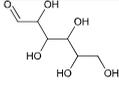
1.3. CHOIX DU MILIEU MODÈLE REPRÉSENTATIF DE LA SORTIE GAZEUSE DE TORRÉFACTION

représentatif des coproduits de torréfaction.

Cas particulier du glycolaldéhyde Le glycolaldéhyde dimère est solide à pression et température ambiantes et il est soluble dans l'eau sous différentes formes : monomère, dimère, hexamère. D'après Stassinopoulou et al. [23], le glycolaldéhyde est présent sous forme de monomère en phase aqueuse acide. Le pH mesuré dans les condensats de torréfaction est acide, compris entre 3 et 4. De ce fait, le glycolaldéhyde est pris en compte sous la forme de monomère dans le milieu modèle.

Cas particulier des sucres Du fait de l'absence de données physiques concernant les sucres présents dans les condensats de torréfaction, un composé modèle présentant des propriétés nécessaires à la conception du procédé proches de celles du levoglucosan a été choisi : le dextrose.

TABLE 1.3.2: Composé modèle représentatif de la famille des sucres.

Nom	n° CAS	Formule brute	Topologie	$T_{eb}(1 atm)$	M_W	Réactivité
Levoglucosan	inconnu	$C_6H_{10}O_5$		334°C	162 g/mol	instabilité thermique
Dextrose	50-99-7	$C_6H_{12}O_6$		343°C	180 g/mol	instabilité thermique

Composition du milieu modèle représentatif des condensats de torréfaction

Finalement le milieu modèle est présenté dans le tableau 1.3.3.

CHAPITRE 1. ÉTUDE DES COPRODUITS GAZEUX ISSUS DE LA TORRÉFACTION DU BOIS

TABLE 1.3.3: Composition du milieu modèle représentatif des coproduits de torréfaction.

Famille chimique	n° CAS	Formule brute	Nom	Topologie	$T_{eb}(1 atm)$
Incondensables	630-08-0	CO	Monoxyde de carbone	$C \equiv O^+$	-191°C
	124-38-9	CO_2	Dioxyde de carbone		-78°C
-	7732-18-5	H_2O	Eau		100°C
Acides	64-18-6	CH_2O_2	Acide formique		101°C
	64-19-7	$C_2H_4O_2$	Acide acétique		118°C
	79-09-4	$C_3H_6O_2$	Acide propionique		141°C
Alcools	67-56-1	CH_4O	Méthanol	H_3C-OH	64°C
Aldéhydes et Cétones	50-00-0	CH_2O	Formaldéhyde		-19°C
	non identifié	CH_4O_2	Méthylène glycol		150°C
	non identifié	$HO(CH_2O)_nH$	Poly(oxyméthylène) glycols de degré 2 au degré 7		700°C
	non identifié	$C_2H_6O_2$	Hémiformal		104°C
	non identifié	$CH_3O(CH_2O)_nH$	Poly(oxyméthylène) hémiformals de degré 2 au degré 7		700°C
	116-09-6	$C_3H_6O_2$	Acétol		146°C
	141-46-8	$C_2H_4O_2$	Glycolaldéhyde		150°C
Furanes	98-01-1	$C_5H_4O_2$	Furfural		162°C
	98-00-0	$C_5H_6O_2$	Alcool furfurylique		170°C
Gaïacols	97-53-0	$C_{10}H_{12}O_2$	Eugénol		254°C
Sucres	50-99-7	$C_6H_{12}O_6$	Dextrose		343°C

Conclusions et perspectives

Trente constituants ont donc été sélectionnés pour le milieu modèle afin qu'il soit le plus représentatif possible des propriétés physico-chimiques des coproduits de torréfaction et qu'il respecte les critères liés à la conception du procédé de valorisation. Il est important de prendre en compte qu'une partie non négligeable des espèces condensables sont encore inconnues : la représentativité du milieu modèle est limitée par ce manque d'informations. Le travail analytique réalisé pour l'identification et la quantification des espèces condensables des coproduits de torréfaction est en constante évolution. De ce fait, la composition du milieu modèle et l'élaboration du modèle thermodynamique représentatif des coproduits ont été menés en parallèle tout au long du projet.

De nouvelles espèces majoritaires pour lesquelles aucunes données ne sont disponibles, comme le 1-hydroxy-2-butanone, le 2-méthoxy-4-vinylphénol, le 1-hydroxy(1R)-3,6-dioxabicyclo[3.2.1]octan-2-one (LAC) et le 1, 4 : 3, 6-dianhydro- α -d-glucopyranose (DGP), ont été quantifiées récemment et n'ont pas été ajoutés au milieu modèle. Une perspective importante de cette partie est de continuer à appliquer la méthode mise en place ici pour la sélection des composés présents dans le milieu modèle et d'améliorer la représentativité du milieu modèle. Plus élevé sera le nombre d'espèces quantifiées, plus il sera possible de respecter le bilan matière sur les espèces condensables des coproduits issus de la torréfaction du bois.

Tout en ayant conscience des limitations énoncées dans ce chapitre, la prochaine étape pour la conception du procédé de séparation est la modélisation thermodynamique du comportement à l'équilibre du milieu modèle dans le contexte du procédé de séparation.

Deuxième partie

Thermodynamique du milieu modèle dans le contexte de la séparation

Introduction de l'étude thermodynamique des coproduits de torréfaction

L'identification et la quantification des coproduits de torréfaction ont montré qu'il s'agit d'un mélange particulièrement diversifié et complexe. Ces constituants balayent un large spectre de masse moléculaire et de volatilité allant des composés incondensables aux composés lourds. Les condensables sont une phase aqueuse réactive comprenant un très grand nombre de composés organiques oxygénés, polaires et dont les proportions varient en fonction de la biomasse utilisée en entrée du torréfacteur.

Un milieu modèle représentatif des coproduits de torréfaction a été sélectionné en considérant les propriétés des coproduits et celles intervenant dans la conception du procédé. Concevoir un procédé demande une méthodologie rigoureuse et systématique pour parvenir à proposer le schéma le plus réfléchi possible. Avant de commencer à proposer un enchaînement d'opérations unitaires, il est nécessaire de regrouper des données sur le milieu modèle. Pour cela, nous avons choisi d'élaborer un modèle thermodynamique représentatif du comportement à l'équilibre des coproduits de torréfaction. La prochaine étape est de savoir à quel type d'équilibres nous nous intéressons : liquide - vapeur, liquide - liquide, liquide - liquide - vapeur, ou encore solide - liquide ? Pour définir le type d'équilibre étudié, il faut s'intéresser aux opérations unitaires candidates à la valorisation des coproduits de torréfaction :

- les procédés thermiques : distillation, condensation, évaporation, séchage
- les procédés d'extraction par solvant liquide ou supercritique
- les procédés d'absorption gaz-liquide
- les procédés membranaires
- les procédés avec agent de séparation solide : adsorption, chromatographie, cristallisation

Les condensats de torréfaction ne seront pas considérés ici comme des intermédiaires de réaction donc les opérations unitaires de synthèse chimique ne sont pas une option envisagées pour la conception du procédé.

Les procédés membranaires et les procédés avec agents de séparation solide ne

seront pas envisagés ici du fait des problèmes techniques qui peuvent être rencontrés avec ces technologies (colmatage, vieillissement...) pour traiter des mélanges mal connus comme ceux considérés ici. Nous avons donc arbitrairement décidé de concevoir le procédé de traitement des coproduits de torréfaction à partir d'opérations thermiques et d'opérations d'extraction liquide-liquide.

Nous avons privilégié des procédés « classiques » de l'industrie chimique. Les opérations d'extraction par CO₂ supercritique pourraient être d'un grand intérêt pour le traitement des condensats. Faute de temps, cette technologie n'a cependant pas été considérée ici mais demeure une perspective à ne pas négliger.

Les procédés thermiques et les procédés d'extraction liquide-liquide sont des opérations classiques et très maîtrisées de l'industrie chimique. De plus, le potentiel de ces opérations est démontré par les schémas de procédé proposés dans la littérature pour le traitement d'huiles de pyrolyse, qui sont obtenues à partir des mêmes matières premières que les coproduits de torréfaction [14, 25, 26].

Modéliser les équilibres liquide-vapeur et les équilibres liquide-liquide des coproduits de torréfaction est une étape incontournable de la conception de procédé. Le chapitre 2 propose un modèle basé sur une approche hétérogène, découplant les équilibres physiques et chimiques pour modéliser le comportement à l'équilibre liquide-vapeur réactif des coproduits de torréfaction. Le choix et la mise en place de ce modèle a fait l'objet de deux publications :

1. Detcheberry, M., et al. Phase equilibria of aqueous solutions of formaldehyde and methanol : Improved approach using UNIQUAC coupled to chemical equilibria. *Fluid Phase Equilibria* 392, (2015) 84-94.
2. Detcheberry, M., et al. Thermodynamic modeling of the condensable fraction of a gaseous effluent from lignocellulosic biomass torrefaction. *Fluid Phase Equilibria* (2015).

La première publication présente un modèle représentatif des équilibres liquide - vapeur - réactif du système eau - méthanol - formaldéhyde. Le modèle à coefficients d'activité UNIQUAC a été couplé aux équilibres chimiques de formation des poly(oxyméthylène) glycols et des poly(oxyméthylène) hémiformals présents en solu-

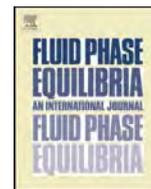
tion aqueuse en présence de formaldéhyde et de méthanol. Les coefficients d'interaction binaire ont été identifiés à partir de données simulées d'équilibre liquide - vapeur générées avec UNIFAC puis validés à partir de données expérimentales disponibles dans la littérature.

La seconde publication quant à elle conserve cette approche et l'étend aux composés présents dans le milieu modèle représentatif des coproduits de torréfaction.

Enfin, le chapitre 3 propose une méthodologie basée sur des critères physico-chimiques et des critères procédé pour la sélection de solvants pour l'extraction des composés cibles. Le comportement à l'équilibre liquide-liquide du solvant d'extraction et des condensats de torréfaction a ensuite été élaboré selon la même approche que les équilibres liquide - vapeur - réactif des condensats.

Chapitre 2

Modèle thermodynamique
représentatif du comportement à
l'équilibre liquide-vapeur des
coproduits de torréfaction



Phase equilibria of aqueous solutions of formaldehyde and methanol: Improved approach using UNIQUAC coupled to chemical equilibria



M. Detcheberry^{a,b}, P. Destrac^{a,b}, X.-M. Meyer^{a,b}, J.-S. Condoret^{a,b,*}

^a Université de Toulouse; INPT, UPS; Laboratoire de Génie Chimique, 4, Allée Emile Monso, F-31030 Toulouse, France

^b CNRS; Laboratoire de Génie Chimique, F-31030 Toulouse, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 November 2014

Received in revised form 5 February 2015

Accepted 6 February 2015

Available online 11 February 2015

Keywords:

Phase equilibria

Modeling

Formaldehyde

Water

Methanol

UNIQUAC

ABSTRACT

The study of the phase equilibria involving formaldehyde is still relevant because of its presence in new processes where biomass is the raw material. The coupling between physical phase equilibria and chemical reactions makes its thermodynamic description a challenging task. In this work, an improved approach using UNIQUAC coupled to chemical equilibria was developed and compared with experimental data from the literature. The first application was done for the phase equilibria of the formaldehyde–water system and distribution of oligomers in the liquid phase was computed. The second and the third applications respectively considered the phase equilibria of the formaldehyde–methanol system and the formaldehyde–water–methanol system.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Formaldehyde has been used for long as intermediate chemical in several industrial processes (such as polymers production [1], adhesive synthesis [2], trioxane production [3], formaldehyde distillation [4,5]). Because of its acute toxicity (corrosivity, carcinogenicity, mutagenicity and reprotoxicity), its use is declining but studies about systems involving this compound are still relevant either because they are useful for depollution processes [6,7] or because emerging processes where lignocellulosic biomass is the raw material are likely to generate this compound. This is for instance the case for thermal processes like torrefaction [8,9] where formaldehyde was shown to be present in large amount in the gaseous effluent alongside other compounds including water and methanol. Because of its specific nature, modeling the behavior of formaldehyde is an important step for understanding and controlling of thermal processes involving lignocellulosic biomasses in general. Indeed, formaldehyde is also present in pyrolysis oils [10] and should be taken into account for depollution processes.

Formaldehyde is the smallest aldehyde molecule and is a gas at ambient conditions. It is highly soluble and reactive in

water. Therefore formaldehyde is commonly handled in aqueous and/or methanolic solutions that stabilize it, the most common being known as formalin, an aqueous solution of formaldehyde and methanol containing between 37% and 41% of formaldehyde. Indeed, aqueous solutions of formaldehyde and methanol are not simple ternary systems because formaldehyde reacts with both methanol and water to form diverse polymers. Thus, formaldehyde is not stored or processed as a pure substance. Reactions with water generate methylene glycol, and poly(oxymethylene) glycols. Reactions with methanol form hemiformal and poly(oxymethylene) hemiformals.

This leads to a great complexity for the description of phase equilibria of this system and surprisingly, very few works are present in the literature. The most comprehensive studies originate from the group of Maurer at the University of Kaiserslautern (Kaiserslautern, Germany) and constitute the reference for this domain. Data from this group were used in this work [11–18]. The model established by this group was used as a basis for our improved approach that was assessed by comparison to experimental data and the original model.

2. Description of the reactive vapor–liquid equilibrium model

As mentioned above, when modeling the thermodynamic behavior of such systems, the main difficulty is to account for

* Corresponding author at: Université de Toulouse; INPT, UPS; Laboratoire de Génie Chimique, 4, Allée Emile Monso, F-31030 Toulouse, France.
Tel.: +33 534323707.

E-mail address: jeanstephane.condoret@ensiacet.fr (J.-S. Condoret).

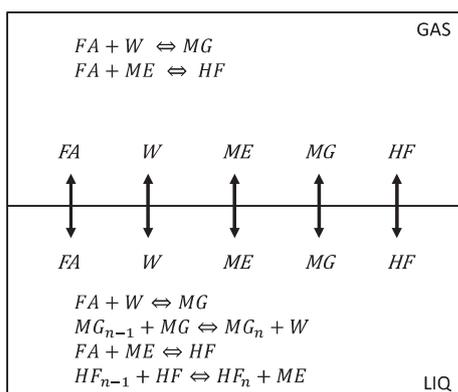


Fig. 1. Scheme of the vapor–liquid phase and chemical equilibria for aqueous solution of formaldehyde and methanol.

the coupling of chemical and physical equilibria of these reactive molecules. In this work, the physical and the chemical phenomena were implemented in a uncoupled way in the model so as to differentiate the effects of weak intermolecular interactions of the physical equilibria from the strong intermolecular interactions involved in the chemical reactions. For the vapor–liquid equilibrium a heterogeneous approach was adopted: the physical interactions between all species are taken into account through activity coefficients calculation in the liquid phase and through an equation of state for the gas phase. In this study, chemical reaction equilibrium constants are not considered as variables. The only variables to be estimated are the binary interaction parameters. Fig. 1 illustrates the outline of this model. Note that the system is described at equilibrium and no kinetic data are introduced in the modeling. Thus, the thermodynamic problem includes both:

- chemical equilibria of the methylene glycol, hemiformal, poly(oxymethylene) glycols, and poly(oxymethylene) hemiformals formation and
- physical phase equilibria of water, methanol, formaldehyde, methylene glycol and hemiformal.

This description of phase equilibrium in chemical reactive mixtures was formerly proposed by Maurer [11] and applied to aqueous solutions of formaldehyde and methanol. The UNIFAC Original model was chosen to represent the physical phase equilibrium. The advantage of the UNIFAC Original method lies in its predictive aspect but an important limitation is the influence of so-called proximity effects which are not accounted for. Indeed, for mixtures containing small molecules, the environment has a strong effect on the phase equilibrium. In this work, chemical description of the Maurer's approach was not modified but thermodynamic approach was improved using the UNIQUAC model. The main interest of the UNIQUAC model is the use of available experimental data for binaries to provide a more realistic description of the mixture behavior and for instance does not suffer from the limitations of UNIFAC Original, such as proximity effect. Moreover, it is able to account for size effects. Note that our approach is intended to be extended to the description of more complex mixtures containing other small polar molecules as encountered in gaseous effluents of wood torrefaction processes. A representative model of the system would allow proposing and designing a reliable separation process. In this case, the sole use of the UNIFAC Original model would give imperfect prediction.

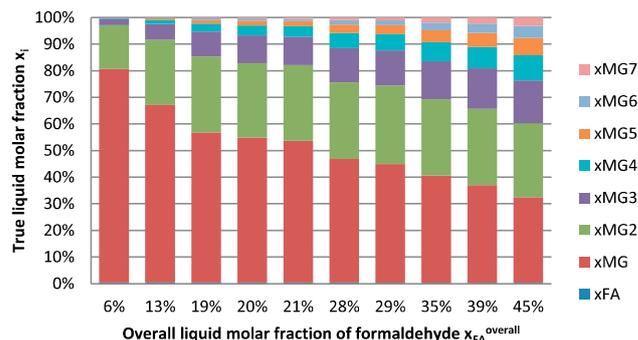


Fig. 2. Isothermal phase equilibrium for water–formaldehyde system at 353 K [17]: species distribution vs overall molar fraction of formaldehyde in the liquid phase.

2.1. Chemical reactions in aqueous and methanol formaldehyde solutions

Chemical equilibria are included in the thermodynamic description and chemical equilibrium is assumed. Formaldehyde is a very reactive component. In this model, the prominent reactions were assumed to be:

- formation of methylene glycol (MG): $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}(\text{CH}_2\text{O})\text{H}$;
- formation of poly(oxymethylene) glycols (MG_n): $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_{n-1}\text{H} + \text{HO}(\text{CH}_2\text{O})\text{H} \rightleftharpoons \text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H} + \text{H}_2\text{O}$;
- formation of hemiformal (HF): $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})\text{H}$;
- formation of poly(oxymethylene) hemiformals (HF_n): $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_{n-1}\text{H} + \text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})\text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H} + \text{CH}_3\text{OH}$.

The more concentrated the formaldehyde solution, the higher the degree of polymerization (see Fig. 2). Maurer's works considered polymers up to degree 4. Nevertheless, in this work, to obtain mass balance accuracy better than 5%, it was necessary to consider polymers up to degree 7.

Chemical reaction equilibrium constants are taken from the literature and follow a polynomial law: $\ln K = a_1 + a_2/T$. The coefficients are given in Table 1.

2.2. Description of the liquid phase

The major improvement proposed in this work is a better description of the thermodynamic behavior of the liquid phase. The physical interactions between all species are taken into account by an empirical approach based on local composition: the universal quasi-chemical model (UNIQUAC). UNIQUAC equations [20] are given by:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (1)$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^n x_j l_j \quad (2)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left(1 - \ln \sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} - \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj}} \right) \quad (3)$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{i=1}^n x_i r_i}; \quad \theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{i=1}^n x_i q_i} \quad (4)$$

$$\tau_{ij} = \tau_{ij}^0 + \tau_{ij}^T (T - T_{\text{ref}}); \quad \tau_{ji} = \tau_{ji}^0 + \tau_{ji}^T (T - T_{\text{ref}}) \quad (5)$$

UNIQUAC is an empirical model that requires experimental data to identify binary interaction parameters. Therefore, it is not totally predictive as the UNIFAC model. This model has proved

Table 1
Chemical reaction equilibrium constants: $\ln K = a_1 + a_2/T$.

Reaction	Phase	Heat of reaction (kJ/mol)	a_1	a_2	References
W + FA \rightleftharpoons MG	Vapor	−43.51	−16.984	5233.2	[19]
2MG \rightleftharpoons MG ₂ + W	Liquid	−0.234	4.98×10^{-3}	869.5	[17,18]
MG + MG ₂ \rightleftharpoons MG ₃ + W	Liquid	−0.234	1.908×10^{-2}	544.5	[17,18]
MG + MG ₃ \rightleftharpoons MG ₄ + W					
MG + MG ₄ \rightleftharpoons MG ₅ + W					
MG + MG ₅ \rightleftharpoons MG ₆ + W					
MG + MG ₆ \rightleftharpoons MG ₇ + W					
ME + FA \rightleftharpoons HF	Vapor	−53.73	−14.755	5969.4	[14]
2HF \rightleftharpoons HF ₂ + ME	Liquid	−7.00	−0.4966	−491.3	[14]
HF + HF ₂ \rightleftharpoons HF ₃ + ME					
HF + HF ₃ \rightleftharpoons HF ₄ + ME					
HF + HF ₄ \rightleftharpoons HF ₅ + ME					
HF + HF ₅ \rightleftharpoons HF ₆ + ME					
HF + HF ₆ \rightleftharpoons HF ₇ + ME					

to give a good description of polar mixtures. Also, it makes it possible to handle complex multicomponent mixtures, as it is the case here, from the knowledge of identified binary interaction parameters of all involved binary sub-systems. In the case of the formaldehyde–water–methanol system, the model is likely to describe the behavior of both small molecules (FA, W, ME, HF, MG) and larger ones (MG₂–MG₇, HF₂–HF₇). Indeed, as we already mentioned, the UNIQUAC model was also chosen for its ability to account for the influence of the size and the form of the molecules in a mixture thanks to the combinatorial term of Eq. (1). The residual term of Eq. (1) characterizes energetic interactions between molecules and requires the identification of the binary interaction parameters. The temperature dependency of the binary interaction parameters τ_{ij} and τ_{ji} is also accounted by Eq. (5). The identification of the binary interaction parameters is developed in Section 3. The oligomer distribution in the liquid phase is obtained from mass balances, assuming chemical equilibrium. Overall compositions are calculated from mass balances. They are given by Eqs. (6)–(9).

$$x_{FA}^{overall} = s \cdot (x_{FA} + x_{MG} + \sum_{i=2}^7 i \cdot x_{MG_i} + x_{HF} + \sum_{i=2}^7 i \cdot x_{HF_i}) \quad (6)$$

$$x_W^{overall} = s \cdot (x_W + x_{MG} + \sum_{i=2}^7 x_{MG_i}) \quad (7)$$

$$x_{ME}^{overall} = s \cdot (x_{ME} + x_{HF} + \sum_{i=2}^7 x_{HF_i}) \quad (8)$$

$$s = (1 + x_{MG} + \sum_{i=2}^7 i \cdot x_{MG_i} + x_{HF} + \sum_{i=2}^7 i \cdot x_{HF_i})^{-1} \quad (9)$$

These fractions are calculated for every Pxy diagram.

2.3. Description of the vapor phase

From a physical point of view and as the model is to be used in low pressure conditions, the vapor phase is assumed to behave as a mixture of ideal gases. It contains water, methanol, formaldehyde, methylene glycol and hemiformal. The chemical reaction equilibria for the formation of methylene glycol and hemiformal were accounted for through the chemical-reaction equilibrium constants described in the next section.

Table 2
Antoine coefficients for pure component vapor pressures $\ln P^S = A + B/(T + C)$ [18].

Component	A	B	C
Formaldehyde	14.4625	−2 204.13	−30.0
Water	16.2886	−3 816.44	−46.13
Methanol	16.5725	−3 626.55	−34.29
Methylene glycol	19.5527	−6 189.19	−9.15
Hemiformal	19.5736	−5 646.71	0.00

2.4. Equations of the reactive vapor–liquid equilibrium model

The uncoupled approach adopted to model the reactive vapor–liquid equilibrium leads to Eqs. (10)–(15). The equations for the saturation vapor pressures (see Eq. (11)) of the components were taken from literature [18] and their coefficients are given in Table 2.

$$y_i P = x_i \gamma_i(T, x) P_i^S(T) \quad (10)$$

$$\ln P_i^S(T)/\text{kPa} = A + \frac{B}{T/K + C} \quad (11)$$

$$K_{MG} = \frac{y_{MG}}{y_{FA} y_W} \cdot \frac{P_{ref}}{P} \quad (12)$$

$$K_{MG_n} = \frac{x_{MG_n} x_W}{x_{MG} x_{MG_{n-1}}} \cdot \frac{\gamma_{MG_n} \gamma_W}{\gamma_{MG} \gamma_{MG_{n-1}}} \quad (13)$$

$$K_{HF} = \frac{y_{HF}}{y_{FA} y_{ME}} \cdot \frac{P_{ref}}{P} \quad (14)$$

$$K_{HF_n} = \frac{x_{HF_n} x_{ME}}{x_{HF} x_{HF_{n-1}}} \cdot \frac{\gamma_{HF_n} \gamma_{ME}}{\gamma_{HF} \gamma_{HF_{n-1}}} \quad (15)$$

As explained above, the activity coefficients are calculated in this work with the UNIQUAC model (see Eqs. (1)–(5)).

Note that when the vapor–liquid equilibrium equations and the chemical reaction equilibrium equations in one phase are satisfied, the chemical-reaction equilibrium equations in the other phase are automatically satisfied.

3. Determination of the UNIQUAC binary interaction parameters

The not reactive water–methanol binary has been widely studied in the literature. Nevertheless, as the reported binary interaction parameters may have been estimated with other values of the pure component properties than those used in this study, they were identified again in this work using experimental data recommended by the DECHEMA in the pressure and temperature range of [267–1013 mbar] and [35–100 °C] respectively [21,22].

Other binaries involve chemical reactions. To avoid spreading the uncertainty of the value of the chemical equilibrium constant into the physical equilibrium parameters, the binary interaction parameter estimation has been performed on non-reactive VLE data. In consequence, only vapor–liquid equilibrium equations are needed to estimate the binary interaction coefficients (Eqs. (1)–(5) and (10)–(11)). As it is impossible to uncouple chemical and physical equilibria for these systems in practice, no experimental data are available for the non-reactive vapor–liquid equilibrium. So simulated vapor–liquid data were generated using the UNIFAC Original model.

The objective function is usually defined as the residual between experimental data and estimated vapor–liquid flash calculations. Indeed, it was not possible to use experimental data in our case because of the presence of the chemical reactions. Therefore, vapor–liquid data were generated using the UNIFAC Original model as developed by the group of Maurer [18]. In consequence, the objective function was defined as the residual between UNIQUAC and UNIFAC Original estimated pressures and mole fractions:

$$F_{obj} = \frac{F_{obj,bubble} + F_{obj,dew}}{n_{bubble} + n_{dew}} \quad (16)$$

with

$$F_{obj,bubble} = \sum_{i=1}^{n_{bubble}} \frac{(y_{1,UNIFAC}^{bubble} - y_{1,calc}^{bubble})_i}{\bar{y}_{i,1}^{bubble}} + \frac{(y_{2,UNIFAC}^{bubble} - y_{2,calc}^{bubble})_i}{\bar{y}_{i,2}^{bubble}} + \frac{(P_{UNIFAC}^{bubble} - P_{calc}^{bubble})_i}{\bar{P}_i^{bubble}} \quad (17)$$

$$\forall i \in [1; n_{bubble}] \bar{y}_{i,1}^{bubble} = \frac{(y_{1,UNIFAC}^{bubble} + y_{1,calc}^{bubble})_i}{2}; \quad \bar{y}_{i,2}^{bubble} = \frac{(y_{i,2,UNIFAC}^{bubble} + y_{i,2,calc}^{bubble})_i}{2}; \quad \bar{P}_i^{bubble} = \frac{(P_{i,UNIFAC}^{bubble} + P_{i,calc}^{bubble})_i}{2} \quad (18)$$

and

$$F_{obj,dew} = \sum_{i=1}^{n_{dew}} \frac{(y_{1,UNIFAC}^{dew} - y_{1,calc}^{dew})_i}{\bar{y}_{i,1}^{dew}} + \frac{(y_{2,UNIFAC}^{dew} - y_{2,calc}^{dew})_i}{\bar{y}_{i,2}^{dew}} + \frac{(P_{UNIFAC}^{dew} - P_{calc}^{dew})_i}{\bar{P}_i^{dew}} \quad (19)$$

$$\forall i \in [1; n_{dew}] \bar{y}_{i,1}^{dew} = \frac{(y_{1,UNIFAC}^{dew} + y_{1,calc}^{dew})_i}{2}; \quad \bar{y}_{i,2}^{dew} = \frac{(y_{2,UNIFAC}^{dew} + y_{2,calc}^{dew})_i}{2}; \quad \bar{P}_i^{dew} = \frac{(P_{UNIFAC}^{dew} + P_{calc}^{dew})_i}{2} \quad (20)$$

UNIQUAC binary interaction parameters have to be identified for systems including water, methanol, formaldehyde, methylene glycol, hemiformal, poly(oxymethylene) glycols (MG₂–MG₇), and poly(oxymethylene) hemiformals (HF₂–HF₇). Without any assumption, binary interaction parameters of 136 binaries should have been identified. Some preliminary calculations, validated by using UNIFAC Original, showed that it was not worth differentiating the binary interaction parameters of the polymers of the methylene glycol and poly(oxymethylene) glycol with other components except for formaldehyde. This consists in neglecting the size effect in the second term of the residual part of the activity coefficient for these compounds. Finally, 33 set of parameters were identified by solving the following optimization problem:

$$\min_{\tau_{ij}^0, \tau_{ij}^T, \tau_{ji}^0, \tau_{ji}^T} F_{obj} \quad (21)$$

The identification was done using the Matlab function `fminsearch` which is a multidimensional unconstrained nonlinear method of minimization (Nelder–Mead) and which was coupled with the Simulis Thermodynamics Toolbox in our case.

Table 3
Water–methanol UNIQUAC estimated binary interaction parameters.

Component 1	Component 2	τ_{ij}^0	τ_{ij}^T	τ_{ji}^0	τ_{ji}^T	References
Methanol (ME)	Water (W)	156	–369	0.91	0.20	[21,22]

Table 4
Formaldehyde–water system UNIQUAC estimated binary interaction parameters.

Component 1	Component 2	τ_{ij}^0	τ_{ij}^T	τ_{ji}^0	τ_{ji}^T
Formaldehyde (FA)	Water (W)	967	–169	1.94	–0.23
Formaldehyde (FA)	Methylene glycol (MG)	2714	190	2.21	–2.74
Formaldehyde (FA)	Methylene glycol 2 (MG ₂)	–274	506	–0.05	–1.72
Formaldehyde (FA)	Methylene glycol 3 (MG ₃)	–22	153	–0.28	–1.75
Formaldehyde (FA)	Methylene glycol 4 (MG ₄)	–54	149	0.12	–2.36
Formaldehyde (FA)	Methylene glycol 5 (MG ₅)	26	75	0.09	–2.59
Formaldehyde (FA)	Methylene glycol 6 (MG ₆)	32	32	0.24	–2.82
Formaldehyde (FA)	Methylene glycol 7 (MG ₇)	35	31	0.32	–3.08
Water (W)	Methylene glycol (MG)	431	–399	0.16	–0.25
Water (W)	Poly(oxymethylene) glycols (MG _{i≥2})	65	–299	0.18	0.76
Methylene glycol (MG)	Poly(oxymethylene) glycols (MG _{i≥2})	977	–945	–1.56	2.18
Poly(oxymethylene) glycols (MG _{i≥2})	Poly(oxymethylene) glycols (MG _{j≥2, j≠i})	140	–103	–0.0067	–0.034

Table 5
Formaldehyde–methanol system UNIQUAC estimated binary interaction parameters.

Component 1	Component 2	τ_{ij}^0	τ_{ij}^T	τ_{ji}^0	τ_{ji}^T
Formaldehyde (FA)	Methanol (ME)	577	−251	0.29	−0.4
Formaldehyde (FA)	Hemiformal (HF)	−54	76	−0.46	−0.72
Formaldehyde (FA)	Hemiformal 2 (HF ₂)	−37	58	−0.28	−1.36
Formaldehyde (FA)	Hemiformal 3 (HF ₃)	−25	31	−0.02	−1.87
Formaldehyde (FA)	Hemiformal 4 (HF ₄)	−3	11	0.14	−2.26
Formaldehyde (FA)	Hemiformal 5 (HF ₅)	−18	18	0.32	−2.61
Formaldehyde (FA)	Hemiformal 6 (HF ₆)	−19	17	0.42	−2.88
Formaldehyde (FA)	Hemiformal 7 (HF ₇)	−19	16	0.55	−3.16
Methanol (ME)	Hemiformal (HF)	26	−38	−0.85	0.13
Methanol (ME)	Poly(oxymethylene) hemiformal (HF _{i≥2})	12	0.24	−0.10	−1.36
Hemiformal (HF)	Poly(oxymethylene) hemiformal (HF _{i≥2})	−24	23	1.47	−1.47
Poly(oxymethylene) hemiformal (HF _{i≥2})	Poly(oxymethylene) hemiformal (HF _{j≥2, j ≠ i})	37	−26	0.43	−0.47

Table 6
Formaldehyde–water–methanol system UNIQUAC estimated binary interaction parameters.

Component 1	Component 2	τ_{ij}^0	τ_{ij}^T	τ_{ji}^0	τ_{ji}^T
Hemiformal (HF)	Water (W)	825	−16	−2.97	2.17
Hemiformal (HF)	Methylene glycol (MG)	−291	−16	1.35	0.63
Hemiformal (HF)	Poly(oxymethylene) glycols (MG _{i≥2})	501	−97	2.58	−1.09
Poly(oxymethylene) hemiformal (HF _{i≥2})	Water (W)	457	985	−2.00	0.41
Poly(oxymethylene) hemiformal (HF _{i≥2})	Methylene glycol (MG)	−21	663	0.46	1.00
Poly(oxymethylene) hemiformal (HF _{i≥2})	Poly(oxymethylene) glycols (MG _{j≥2, j ≠ i})	878	−94	0.00	0.00
Methanol (ME)	Methylene glycol (MG)	15	−130	−0.39	0.03
Methanol (ME)	Poly(oxymethylene) glycols (MG _{i≥2})	206	−333	−0.84	−0.55

4. Results and discussions

4.1. UNIQUAC binary interaction parameters

The UNIQUAC binary interaction parameters were obtained by minimizing the objective function defined by Eq. (16). For all data points in this work, the relative mean error was calculated. The value of the objective function indicated a good estimation of the UNIQUAC binary interaction parameters. UNIQUAC binary interaction parameters that were determined in this work are given in Tables 3–6.

Table 3 reports the water–methanol UNIQUAC estimated binary interaction parameters.

Table 4 shows the UNIQUAC binary interaction parameters of the formaldehyde–water system and Table 5 reports the UNIQUAC binary interaction parameters of the formaldehyde–methanol system. Table 6 shows the binary interaction parameters to add to deal with the water–formaldehyde–methanol ternary system.

4.2. Comparison with literature data

To check the validity of this approach, the reactive vapor–liquid model was solved. The activity coefficients were calculated by using either the UNIQUAC model with binary interaction parameters identified in this work (chemUNIQUAC model) or the UNIFAC Original model (chemUNIFAC model). The results were compared to experimental data taken from the literature for the formaldehyde–water system [17], formaldehyde–methanol system [23], and formaldehyde–water–methanol system [18].

Table 7
Average deviation of the gas-phase composition and average deviation of the temperature for water–methanol binary using UNIQUAC.

Compound 1	Compound 2	Type of diagram	$\overline{\Delta T}$ (%)	$\overline{\Delta y_1}$ (%)	References
Water	Methanol	$P = 1013$ mbar	0.18	1.90	[21]
Water	Methanol	$P = 666$ mbar	0.43	3.58	[22]
Water	Methanol	$P = 466$ mbar	0.84	5.46	[22]
Water	Methanol	$P = 266$ mbar	0.57	6.37	[22]

For all systems, the average overall deviation in the gas-phase composition and the average overall deviation of the pressure between experimental data and our work were calculated as:

$$\overline{\Delta \tilde{y}_{FA}^{\text{model}}} = \frac{1}{n_{\text{exp}}} \sum_{l=1}^{n_{\text{exp}}} \frac{(|\tilde{y}_{FA,\text{exp}} - \tilde{y}_{FA,\text{model}}|)_l}{\tilde{y}_{FA,l}} \quad (22)$$

$$\overline{\Delta \tilde{y}_{ME}^{\text{model}}} = \frac{1}{n_{\text{exp}}} \sum_{l=1}^{n_{\text{exp}}} \frac{(|\tilde{y}_{ME,\text{exp}} - \tilde{y}_{ME,\text{model}}|)_l}{\tilde{y}_{ME,l}} \quad (23)$$

$$\overline{\Delta p^{\text{model}}} = \frac{1}{n_{\text{exp}}} \sum_{l=1}^{n_{\text{exp}}} \frac{(|P_{\text{exp}} - P_{\text{model}}|)_l}{\bar{P}_l} \quad (24)$$

with model = chemUNIQUAC or chemUNIFAC and $\forall l \in [1; n_{\text{exp}}] \tilde{y}_{FA,l} = \frac{(\tilde{y}_{FA,\text{exp}} + \tilde{y}_{FA,\text{model}})_l}{2}$; $\tilde{y}_{ME,l} = \frac{(\tilde{y}_{ME,\text{exp}} + \tilde{y}_{ME,\text{model}})_l}{2}$; $\bar{P}_l = \frac{(P_{\text{exp}} + P_{\text{model}})_l}{2}$.

Concerning the accuracy of the experimental data from the literature, formaldehyde concentrations were determined with a relative error of less than 2%. The temperature and the pressure were measured with an accuracy of ± 0.1 K and ± 0.5 kPa respectively [17].

4.2.1. Water–methanol system

The average deviation of the gas-phase composition and average deviation of the temperature were calculated for the water–methanol binary and are reported in Table 7.

Table 8

Average overall deviation of the gas-phase composition and average overall deviation of the pressure for the water–formaldehyde system using chemUNIQUAC model and chemUNIFAC model.

Temperature (K)	$\overline{\Delta y_{FA}(\%)}$		$\overline{\Delta P(\%)}$	
	chemUNIQUAC	chemUNIFAC	chemUNIQUAC	chemUNIFAC
363	4.41	4.93	2.19	2.20
383	2.89	3.72	1.51	1.46
413	0.86	1.70	0.60	0.96
423	1.75	3.89	0.36	1.53

Table 9

Average deviation in liquid-phase of the polymer distribution for the water–formaldehyde system using chemUNIQUAC model and chemUNIFAC model (1/2).

Temperature (K)	$\overline{\Delta x_{MG}}$		$\overline{\Delta x_{MG_2}}$	
	chemUNIQUAC	chemUNIFAC	chemUNIQUAC	chemUNIFAC
338	1.59	6.97	5.89	13.3
353	1.82	6.85	5.64	12.7
368	1.28	7.11	6.09	13.6
383	3.05	8.33	5.60	11.9

Table 10

Average deviation in liquid-phase of the polymer distribution for the water–formaldehyde system using chemUNIQUAC model and chemUNIFAC model (2/2).

Temperature (K)	$\overline{\Delta x_{MG_3}}$		$\overline{\Delta x_{MG_4}}$	
	chemUNIQUAC	chemUNIFAC	chemUNIQUAC	chemUNIFAC
338	5.08	15.2	5.25	18.1
353	4.62	13.5	6.05	17.7
368	6.43	11.5	11.5	14.5
383	10.7	18.0	19.0	26.8

4.2.2. Formaldehyde–water system

Table 8 compares the average overall deviation of the gas-phase composition and average deviation of the pressure for the water–formaldehyde system between experimental data from the literature [17] and the two models (chemUNIQUAC and chemUNIFAC). Furthermore, the average deviation of the polymer distribution in liquid-phase, between experimental data [17] and the two models (chemUNIQUAC

and chemUNIFAC), were calculated using Eq. (25) (see Tables 9 and 10).

$$\overline{\Delta x_{MG_n}^{\text{model}}} = \frac{1}{n_{\text{exp}}} \sum_{l=1}^{n_{\text{exp}}} \frac{(|x_{MG_n, \text{exp}} - x_{MG_n, \text{model}}|)_l}{\bar{x}_{MG_n, l}} \quad (25)$$

with n the degree of polymerization and model = chemUNIQUAC or chemUNIFAC and $\forall l \in [1; n_{\text{exp}}] \bar{x}_{MG_n, l} = \frac{(x_{MG_n, \text{exp}} + x_{MG_n, \text{model}})_l}{2}$.

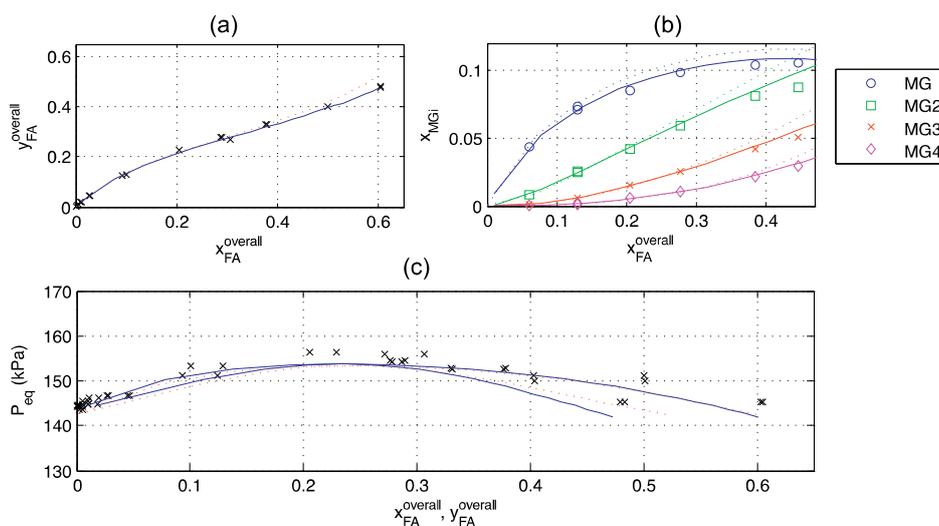


Fig. 3. Prediction of formaldehyde–water system vapor–liquid and chemical equilibria at 383 K: (a) overall composition of formaldehyde in vapor phase vs overall composition of formaldehyde in liquid phase, (b) concentration of methylene glycol (MG) and polyoxymethylene glycols (MG₂, MG₃, MG₄) in chemical equilibria and (c) Pxy isothermal phase diagram. (x) experimental values from the literature [17]. Solid line: predicted phase diagram with chemUNIQUAC. Dashed line: predicted phase diagram with chemUNIFAC.

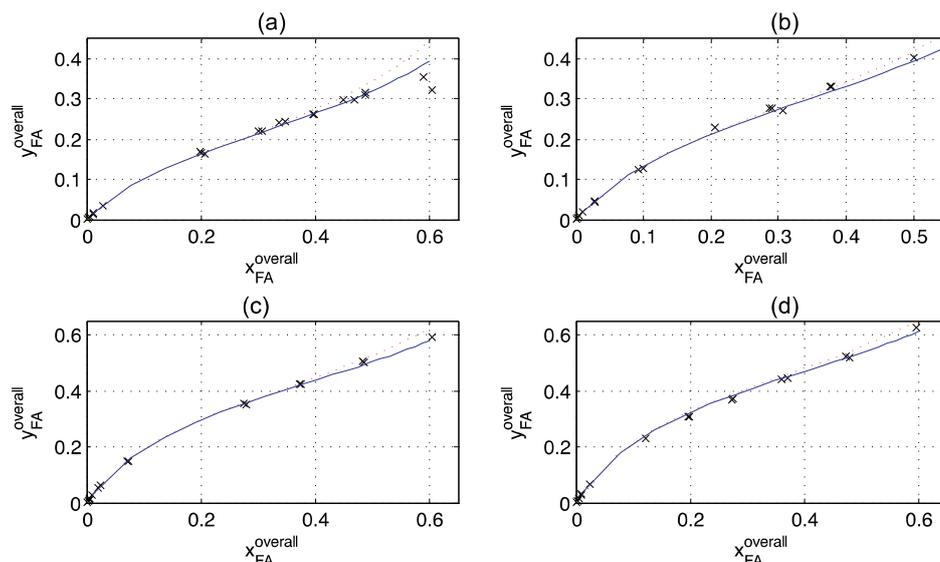


Fig. 4. Prediction of isothermal phase diagrams for water–formaldehyde system at four different temperatures: (a) 363 K (b) 383 K (c) 413 K and (d) 423 K. (x) experimental values from the literature [17]. Solid line: predicted phase diagram with chemUNIQUAC. Dashed line: predicted phase diagram with chemUNIFAC.

The values of the deviations indicate that the chemUNIQUAC model provides a fairly good description of the formaldehyde–water system. Fig. 3 shows the isothermal phase diagram at 383 K. Good results were obtained for the prediction of the overall composition (a) and the distribution of the polymers in the liquid phase (b). Our model (solid line) was compared with the original chemUNIFAC model (dashed line). Our model is shown to be able to predict the overall composition and the distribution of polymers at high concentrations of formaldehyde. At 383 K, the pressure prediction (c) was not as accurate as composition. Nonetheless, Fig. 5 shows that the higher the equilibrium temperature, the more accurate the calculation of the pressure. Also, chemUNIQUAC model gives a better description of the azeotropic point.

Figs. 4 and 5 show results for formaldehyde–water system at four temperatures: (a) 363 K, (b) 383 K, (c) 413 K, (d) 423 K. Fig. 4 presents the overall composition of formaldehyde in vapor phase vs overall composition of formaldehyde in liquid phase. Good agreement was obtained between experimental data and the prediction of the overall composition with the chemUNIQUAC model. Fig. 4 confirms that the chemUNIQUAC model provides a better description of the composition at high concentration of formaldehyde. Fig. 5 shows the Pxy isothermal phase diagram where the higher the temperature, the better the prediction of pressure.

Fig. 6 shows the distribution of methylene glycol (MG) and polyoxymethylene glycols (MG₂, MG₃, MG₄) at four temperatures: (a) 338 K (b) 353 K (c) 368 K and (d) 383 K. This figure points out the

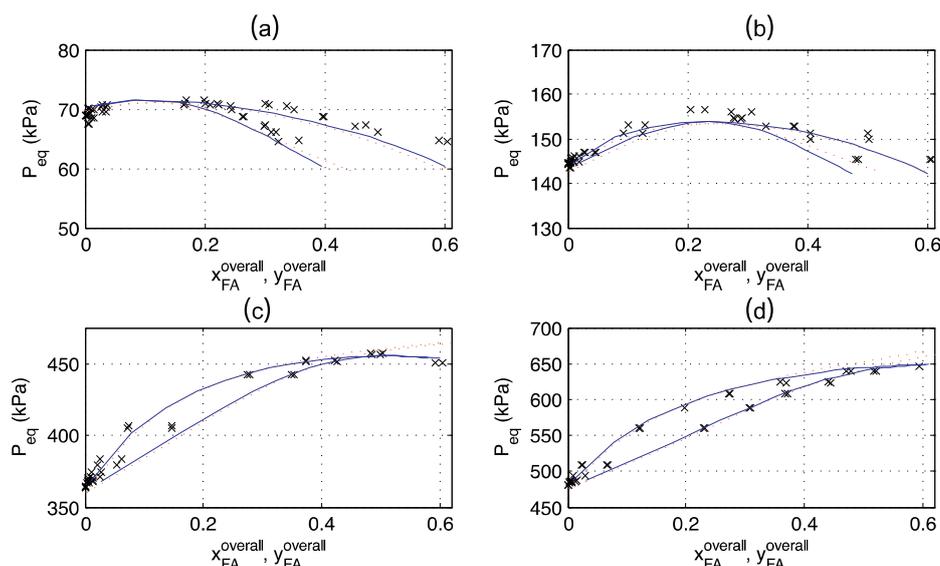


Fig. 5. Prediction of Pxy isothermal phase diagrams for water–formaldehyde system at four different temperatures: (a) 363 K (b) 383 K (c) 413 K and (d) 423 K. (x) experimental values from the literature [17]. Solid line: predicted phase diagram with chemUNIQUAC. Dashed line: predicted phase diagram with chemUNIFAC.

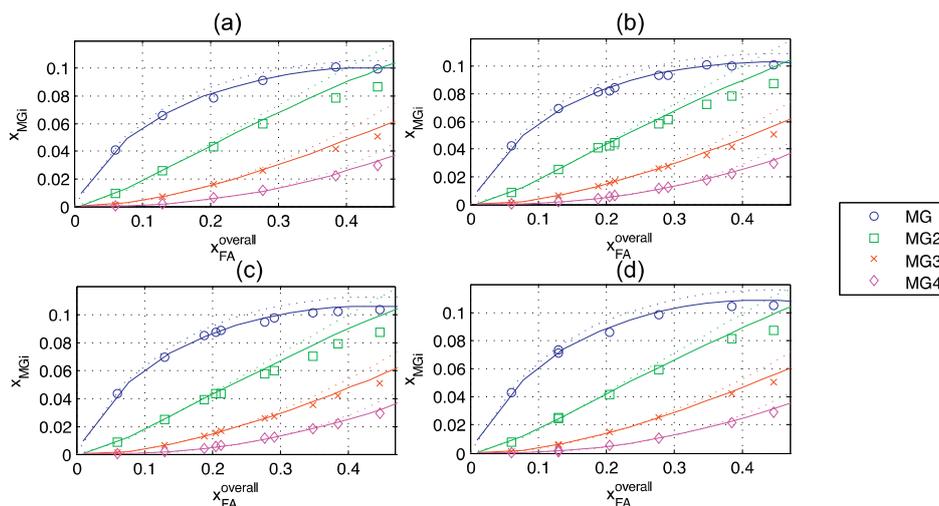


Fig. 6. Distribution of methylene glycol (MG) and polyoxymethylene glycols (MG₂, MG₃, MG₄) in chemical equilibria at different temperatures: (a) 338 K, (b) 353 K, (c) 368 K and (d) 383 K. (x) experimental values from the literature [17]. Solid line: predicted phase diagram with chemUNIQUAC. Dashed line: predicted phase diagram with chemUNIFAC.

interest of the chemUNIQUAC model which gives good prediction of the polymers distribution in the liquid phase.

4.2.3. Formaldehyde–methanol system

Table 11 compares the average overall deviation of the gas-phase composition and average deviation of the pressure for the methanol–formaldehyde system between experimental data from the literature [23] and the two models (chemUNIQUAC and chemUNIFAC).

The values of the deviations reported in Table 11 indicate that the proposed chemUNIQUAC model provides a good representation of the formaldehyde–methanol system, equivalent to the chemUNIFAC. Figs. 7–9 show the prediction of formaldehyde–methanol system vapor–liquid and chemical equilibria at three temperatures (333 K, 343 K, and 353 K). The part (a) of each figure illustrates the overall composition of formaldehyde in vapor phase vs overall composition of formaldehyde in liquid phase and the part (b) the Pxy isothermal phase diagram. Good agreement with experimental data was obtained with both models. Experimental distributions of the polyoxymethylene hemiformals could not be plotted because not available in the literature. Indeed, formaldehyde is rarely stored

with pure methanol; aqueous solutions of formaldehyde with or without methanol are the usual way to handle it.

4.2.4. Formaldehyde–water–methanol system

Table 12 compares the average overall deviation of the gas-phase composition and average deviation of the pressure for the formaldehyde–water–methanol system between experimental data from the literature [18] and the two models (chemUNIQUAC and chemUNIFAC), calculated with Eqs. (22)–(24).

The values of the deviations show that the chemUNIQUAC model provides more accurate description of the formaldehyde–water–methanol system than the chemUNIFAC model.

Table 13 reports a comparison between experimental data in the literature [18], predicted equilibria with chemUNIQUAC and with chemUNIFAC. Overall deviation in the gas-phase and deviation of the pressure between experimental data and models were calculated for each equilibrium data.

In this case also, the values of the deviations for each composition confirm that the chemUNIQUAC model provides a better representation of the formaldehyde–water–methanol system than the chemUNIFAC model.

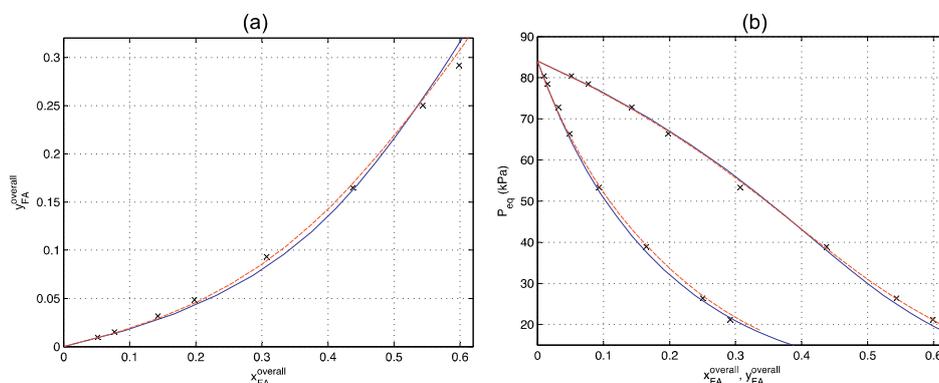


Fig. 7. Prediction of formaldehyde–methanol system vapor–liquid and chemical equilibria at 333 K: (a) overall composition of formaldehyde in vapor phase vs overall composition of formaldehyde in liquid phase and (b) Pxy isothermal phase diagram. (x) experimental values from the literature [23]. Solid line: predicted phase diagram with chemUNIQUAC. Dashed line: predicted phase diagram with chemUNIFAC.

Table 11

Average overall deviation in gas-phase of the composition and average overall deviation of the pressure for the methanol–formaldehyde system using chemUNIQUAC model and chemUNIFAC model.

Temperature (K)	$\overline{\Delta y_{FA}}(\%)$		$\overline{\Delta P}(\%)$	
	chemUNIQUAC	chemUNIFAC	chemUNIQUAC	chemUNIFAC
333	9.08	6.33	2.65	1.89
343	5.04	4.67	2.57	3.72
353	5.26	5.16	3.21	4.21

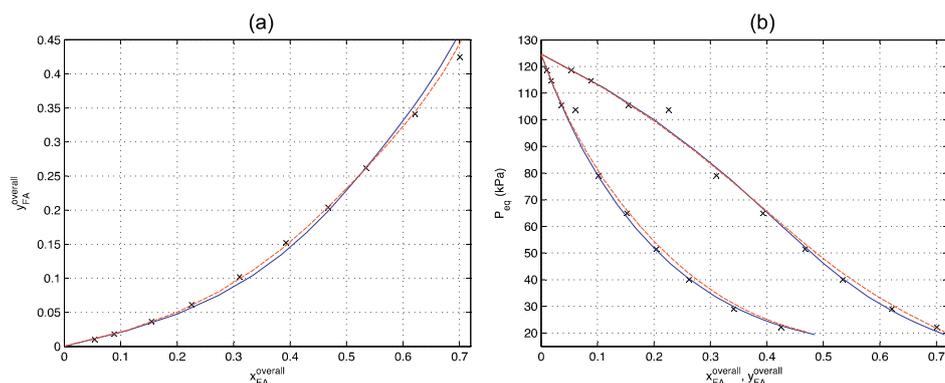


Fig. 8. Prediction of formaldehyde–methanol system vapor–liquid and chemical equilibria at 343 K: (a) overall composition of formaldehyde in vapor phase vs overall composition of formaldehyde in liquid phase and (b) Pxy isothermal phase diagram. (x) experimental values from the literature [23]. Solid line: predicted phase diagram with chemUNIQUAC. Dashed line: predicted phase diagram with chemUNIFAC.

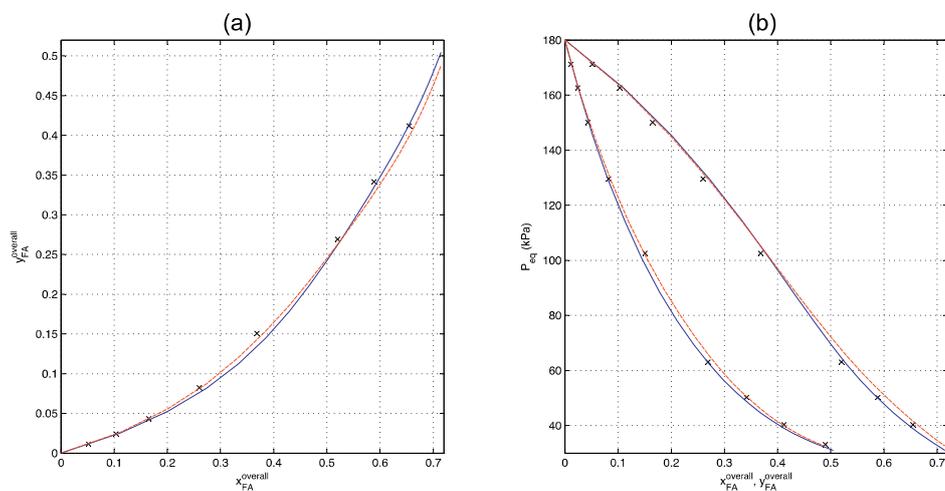


Fig. 9. Prediction of formaldehyde–methanol system vapor–liquid and chemical equilibria at 353 K: (a) overall composition of formaldehyde in vapor phase vs overall composition of formaldehyde in liquid phase and (b) Pxy isothermal phase diagram. (x) experimental values from the literature [23]. Solid line: predicted phase diagram with chemUNIQUAC. Dashed line: predicted phase diagram with chemUNIFAC.

Table 12

Average overall deviation in gas-phase of the composition and average overall deviation of the pressure for the methanol–formaldehyde system using chemUNIQUAC model and chemUNIFAC model.

Temperature (K)	$\overline{\Delta y_{ME}}(\%)$		$\overline{\Delta y_{FA}}(\%)$		$\overline{\Delta P}(\%)$	
	chemUNIQUAC	chemUNIFAC	chemUNIQUAC	chemUNIFAC	chemUNIQUAC	chemUNIFAC
333	0.66	0.70	0.93	4.07	0.25	0.26

Table 13
 Prediction of formaldehyde–water–methanol system vapor–liquid and chemical equilibria at 333 K. Exp: Experimental values from the literature [18]. Calc1: predicted phase equilibria with chemUNIQUAC. Calc2: predicted phase equilibria with chemUNIFAC.

T (K)	$\bar{x}_{FA}(\%)$	$\bar{x}_{ME}(\%)$	Pressure (kPa)			$\overline{\Delta P}(\%)$		$\bar{y}_{FA}(\%)$			$\overline{\Delta \bar{y}_{FA}}(\%)$		$\bar{y}_{ME}(\%)$			$\overline{\Delta \bar{y}_{ME}}(\%)$	
			Exp	Calc1	Calc2	Calc1	Calc2	Exp	Calc1	Calc2	Calc1	Calc2	Exp	Calc1	Calc2	Calc1	Calc2
333	0.0057	0.0084	20.5	20.9	21.16	0.06	0.11	0.0052	0.0049	0.0084	0.17	1.73	0.0583	0.0615	0.0738	0.18	0.78
333	0.0059	0.0061	20.2	20.6	20.79	0.06	0.10	0.0051	0.0052	0.0061	0.05	0.55	0.0453	0.0455	0.0549	0.01	0.64
333	0.0058	0.0173	21.7	22.0	22.57	0.05	0.13	0.0056	0.0048	0.0173	0.51	3.77	0.1155	0.1183	0.1391	0.08	0.62
333	0.0059	0.0145	21.2	21.7	22.14	0.08	0.14	0.0055	0.0050	0.0145	0.35	3.27	0.0974	0.1012	0.1197	0.13	0.69
333	0.0061	0.0286	23.3	23.5	24.26	0.02	0.13	0.0061	0.0048	0.0286	0.80	4.75	0.1823	0.1805	0.2077	0.03	0.43
333	0.0060	0.0297	23.5	23.6	24.42	0.01	0.13	0.0059	0.0047	0.0297	0.76	4.84	0.1816	0.1860	0.2137	0.08	0.54
333	0.0062	0.0547	26.5	26.5	27.80	0.00	0.16	0.0056	0.0044	0.0547	0.79	5.67	0.2915	0.2934	0.3253	0.02	0.37
333	0.0068	0.0131	34.8	21.5	36.04	1.57	0.12	0.0043	0.0057	0.1312	0.95	6.11	0.5055	0.0925	0.5140	4.60	0.06
333	0.0074	0.2029	41.1	40.2	41.95	0.07	0.07	0.0033	0.0040	0.2029	0.63	6.41	0.6059	0.5957	0.6078	0.06	0.01
333	0.0082	0.4130	53.5	53.8	54.84	0.02	0.08	0.0021	0.0041	0.4130	2.16	6.54	0.7765	0.7592	0.7569	0.08	0.09
333	0.0082	0.4144	53.5	53.9	54.91	0.02	0.09	0.0021	0.0041	0.4144	2.16	6.54	0.7573	0.7600	0.7576	0.01	0.00
333	0.0089	0.6398	63.4	65.8	66.35	0.12	0.15	0.0016	0.0049	0.6398	3.36	6.57	0.8501	0.8634	0.8599	0.05	0.04
333	0.0317	0.0111	20.2	21.2	21.43	0.16	0.20	0.0246	0.0239	0.0111	0.10	2.44	0.0549	0.0795	0.0918	1.22	1.68
333	0.0312	0.0138	20.5	21.5	21.84	0.16	0.21	0.0250	0.0232	0.0138	0.24	1.70	0.0648	0.0968	0.1113	1.32	1.76
333	0.0312	0.0297	22.1	23.5	24.16	0.21	0.30	0.0261	0.0216	0.0297	0.63	1.05	0.1371	0.1861	0.2085	1.01	1.38
333	0.0312	0.0319	22.2	23.8	24.46	0.23	0.32	0.0264	0.0214	0.0319	0.70	1.32	0.1482	0.1969	0.2200	0.94	1.30
333	0.0317	0.0601	25.0	27.0	28.10	0.26	0.39	0.0246	0.0195	0.0601	0.77	3.40	0.2612	0.3129	0.3386	0.60	0.86
333	0.0323	0.0581	25.0	26.8	27.85	0.23	0.36	0.0257	0.0200	0.0581	0.84	3.26	0.2531	0.3059	0.3314	0.63	0.89
333	0.0341	0.1373	32.9	34.7	36.09	0.18	0.31	0.0211	0.0172	0.1373	0.68	5.18	0.4561	0.5030	0.5196	0.33	0.43
333	0.0355	0.2077	39.5	40.5	41.83	0.09	0.19	0.0175	0.0161	0.2077	0.28	5.71	0.5698	0.6023	0.6110	0.18	0.23
333	0.0348	0.2092	39.5	40.7	41.95	0.10	0.20	0.0171	0.0158	0.2092	0.27	5.73	0.5676	0.6039	0.6126	0.21	0.25
333	0.0369	0.3880	49.8	52.5	53.42	0.18	0.23	0.0122	0.0147	0.3880	0.63	6.18	0.7224	0.7464	0.7475	0.11	0.11
333	0.0377	0.3792	49.4	52.0	52.91	0.17	0.23	0.0121	0.0150	0.3792	0.72	6.16	0.7291	0.7413	0.7425	0.06	0.06
333	0.0433	0.6155	61.5	65.0	65.81	0.18	0.23	0.0099	0.0166	0.6155	1.69	6.32	0.8662	0.8558	0.8598	0.04	0.02
333	0.0436	0.6343	61.5	66.0	66.79	0.24	0.28	0.0098	0.0168	0.6343	1.76	6.32	0.8499	0.8634	0.8678	0.05	0.07
333	0.0976	0.0324	20.6	23.5	23.59	0.44	0.45	0.0694	0.0528	0.0324	0.91	1.60	0.1017	0.2016	0.2035	2.20	2.22
333	0.1001	0.0570	22.2	26.4	26.44	0.57	0.58	0.0712	0.0489	0.0570	1.24	0.51	0.1700	0.3053	0.3053	1.90	1.90
333	0.1013	0.0550	22.1	26.2	26.19	0.56	0.56	0.0710	0.0497	0.0550	1.18	0.34	0.1617	0.2980	0.2977	1.98	1.97
333	0.1053	0.1345	27.7	34.2	34.11	0.70	0.69	0.0654	0.0413	0.1345	1.50	3.53	0.3598	0.5030	0.4991	1.11	1.08
333	0.1103	0.2147	33.7	40.9	40.76	0.64	0.63	0.0540	0.0375	0.2147	1.20	4.68	0.5078	0.6163	0.6136	0.64	0.63

5. Conclusions and perspectives

The improved approach using UNIQUAC coupled with chemical reactions (so-called here as the chemUNIQUAC model) was proved to quantitatively describes the reactive vapor–liquid equilibrium of formaldehyde–water system, formaldehyde–methanol system and formaldehyde–water–methanol system. The chemUNIQUAC model was shown to provide a better description of the composition at high concentration of formaldehyde than the original UNIFAC model. This model provides a reliable description of the vapor–liquid and chemical equilibria from about 330 K to 420 K, for dilute as well as for concentrated solutions. It also accurately describes the oligomer distribution in the liquid-phase. The main interest of our model lies in its good ability to predict the overall composition and the distribution of polymers at high concentrations of formaldehyde.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge financial support by the French Agence Nationale de la Recherche and also the partners of the INVERTO project (ANR-12-BIME-0008-04): CEA (Grenoble, France), CIRAD (Montpellier, France) and PCAS (Longjumeau, France).

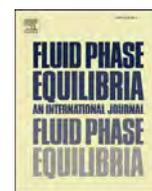
References

- [1] J. Winkelman, H. Sijbring, A. Beenackers, E. de Vries, Modeling and simulation of industrial formaldehyde absorbers, *Chem. Eng. Sci.* 47 (13–14) (1992) 3785–3792.
- [2] J.K. Fink, Chapter 5 – urea/formaldehyde resins, in: J.K. Fink (Ed.), *Reactive Polymers Fundamentals and Applications*, *Plastics Design Library*, 2nd ed., William Andrew Publishing, Oxford, 2013, pp. 179–192.
- [3] T. Grützner, H. Hasse, N. Lang, M. Siegert, E. Strofer, Development of a new industrial process for trioxane production, *Chem. Eng. Sci.* 62 (18–20) (2007) 5613–5620.
- [4] M. Ott, H. Schoenmakers, H. Hasse, Distillation of formaldehyde containing mixtures: laboratory experiments, equilibrium stage modeling and simulation, *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.* 44 (6) (2005) 687–694.
- [5] K. Terelak, S. Trybula, M. Majchrzak, M. Ott, H. Hasse, Pilot plant formaldehyde distillation: experiments and modelling, *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.* 44 (6) (2005) 671–676.
- [6] X. Zhou, G. Huang, K. Civerolo, J. Schwab, Measurement of atmospheric hydroxyacetone, glycolaldehyde, and formaldehyde, *Environ. Sci. Technol.* 43 (8) (2009) 2753–2759.
- [7] A.H. Aissa, E. Puzenat, A. Plassais, J.-M. Herrmann, C. Haehnel, C. Guillard, Characterization and photocatalytic performance in air of cementitious materials containing TiO₂. Case study of formaldehyde removal, *Appl. Catal. B: Environ.* 107 (1–2) (2011) 1–8.
- [8] T. Nocquet, C. Dupont, J.-M. Commandre, M. Grateau, S. Thiery, S. Salvador, Volatile species release during torrefaction of wood and its macromolecular constituents: Part 1. Experimental study, *Energy* 72 (2014) 180–187.
- [9] T. Nocquet, C. Dupont, J.-M. Commandre, M. Grateau, S. Thiery, S. Salvador, Volatile species release during torrefaction of biomass and its macromolecular constituents: Part 2. Modeling study, *Energy* 72 (2014) 188–194.
- [10] C. Tessini, N. Müller, C. Mardones, D. Meier, A. Berg, D. von Baer, Chromatographic approaches for determination of low-molecular mass aldehydes in bio-oil, *J. Chromatogr. A* 1219 (2012) 154–160.
- [11] G. Maurer, Phase equilibria in chemically reactive systems, *Fluid Phase Equilib.* 30 (1986) 337–352.
- [12] H. Hasse, G. Maurer, Vapor–liquid equilibrium of formaldehyde-containing mixtures at temperatures below 320K, *Fluid Phase Equilib.* 64 (1991) 185–199.
- [13] H. Hasse, G. Maurer, Kinetics of the poly (oxymethylene) glycol formation in aqueous formaldehyde solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (9) (1991) 2195–2200.
- [14] I. Hahnenstein, M. Albert, H. Hasse, C.G. Kreiter, G. Maurer, NMR spectroscopic and densimetric study of reaction kinetics of formaldehyde polymer formation in water, deuterium oxide, and methanol, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (2) (1995) 440–450.
- [15] M. Albert, I. Hahnenstein, H. Hasse, G. Maurer, Vapor–liquid equilibrium of formaldehyde mixtures: new data and model revision, *AIChE J.* 42 (6) (1996) 1741–1752.
- [16] G. Maurer, Phase equilibria in chemical reactive fluid mixtures, *Fluid Phase Equilib.* 116 (1–2) (1996) 39–51.
- [17] M. Albert, B.C. Garcia, C. Kreiter, G. Maurer, Vapor liquid and chemical equilibria of formaldehyde water mixtures, *AIChE J.* 45 (9) (1999) 2024–2033.
- [18] M. Albert, B. Coto García, C. Kuhnert, R. Peschla, G. Maurer, Vapor–liquid equilibrium of aqueous solutions of formaldehyde and methanol, *AIChE J.* 46 (8) (2000) 1676–1687.
- [19] J. Winkelman, O. Voorwinde, M. Ottens, A. Beenackers, L. Janssen, Kinetics and chemical equilibrium of the hydration of formaldehyde, *Chem. Eng. Sci.* 57 (19) (2002) 4067–4076.
- [20] D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems, *AIChE J.* 21 (1) (1975) 116–128.
- [21] J. Gmehling, U. Onken, W. Arlt, Vapor–liquid Equilibrium Data Collection, *Chemistry Data Series*, vol. 1, Part 1a, Dechema, 1998, pp. 53.
- [22] J. Gmehling, U. Onken, W. Arlt, Vapor–liquid Equilibrium Data Collection, *Chemistry Data Series*, vol. 1, Part 1, Dechema, 1991, pp. 63–65.
- [23] L. Kogan, S. Ogorodnikov, Liquid–vapor equilibrium in the system formaldehyde–methanol, *J. Appl. Chem. USSR* 53 (1980) 98.



Contents lists available at ScienceDirect

Fluid Phase Equilibria

journal homepage: www.elsevier.com/locate/fluid

Thermodynamic modeling of the condensable fraction of a gaseous effluent from lignocellulosic biomass torrefaction



M. Detcheberry^{a, b}, P. Destrac^{a, b}, S. Massebeuf^c, O. Baudouin^c, V. Gerbaud^{a, b},
J.-S. Condoret^{a, b}, X.-M. Meyer^{a, b, *}

^a Université de Toulouse, INPT, UPS, Laboratoire de Génie Chimique, 4, Allée Emile Monso, F-31030 Toulouse, France

^b CNRS, Laboratoire de Génie Chimique, F-31030 Toulouse, France

^c ProSim SA, Immeuble Stratège A, 51 rue Ampère, F-31670 Labège, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 June 2015

Received in revised form

4 September 2015

Accepted 9 September 2015

Available online 26 September 2015

Keywords:

Reactive phase equilibria

Modeling

Torrefaction

Volatile matter

UNIQUAC

ABSTRACT

The condensable fraction of the gaseous effluent from the torrefaction process of wood is a complex mixture of more than one hundred oxygenated species (alcohols, acids, aldehydes, ketones, furans, phenolic, gáiacols and sugars) diluted in water where some of them are likely to react. This effluent is currently burnt to provide energy but it could be valorized as bio-sourced chemicals. To recover target products like acetic acid, glycolaldehyde, furfural and eugenol a first step of thermodynamic modeling of this complex mixture is required to be able to propose different strategies of separation–purification. This was done here by coupling the UNIQUAC model with chemical equilibria involved in the reactive mixture. Binary interaction parameters were identified using vapor–liquid equilibria data from the literature. The predicted results are in good agreement with the experimental data of systems containing water, methanol, formaldehyde, acetic acid, formic acid, propionic acid, furfural and furfuryl alcohol, main components of the considered mixture and their associated reaction products.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Sustainable resources and processes are nowadays increasingly studied to propose alternatives to the use of fossil raw materials. Lignocellulosic biomass, as wood for example, is a renewable resource but its moisture content is high and it is not an easily grindable material [1]. Furthermore, its energy density is lower than coal. These issues could be overcome thanks to the torrefaction process.

Torrefaction is a thermal process carried out at temperatures below 300 °C, under inert atmosphere, at atmospheric pressure, and with residence times for the solid biomass ranging from few minutes to several hours [2,3]. Torrefied wood is a solid product constituted by more than 70% of the initial mass with properties close to those of coal. The 30% remaining part is a gaseous effluent [2,3], composed of about one third of non condensable gases – carbon monoxide and carbon dioxide – and two thirds of condensable species.

Currently, torrefied wood is the main product of interest and is usually transformed into energetic gases by the gasification process [4–6] or directly used as coal for combustion [7,8]. Conversely, gaseous by-products are considered at present time as a waste [9] and in the best case are burned to provide energy to the process [6]. Yet, the recovery and valorization of the condensable fraction as bio-sourced chemicals is worth considering.

An experimental study of the torrefaction of four various biomass types showed that there were significant differences in gaseous product composition depending on the nature of the biomass [10]. Condensable species composition exhibit more than one hundred oxygenated components (partially identified and quantified) and significantly differs depending on the biomass type.

Any preliminary study to assess new routes, as for instance non energetic valorization of such gaseous effluent, requires knowledge of thermodynamics of these complex mixtures. Indeed, some thermodynamic models already exist for part of this mixture. In the general biorefinery field, some experimental and modeling studies of vapor–liquid equilibria have been published [11,12]. More specifically, thermodynamics of formaldehyde (one of the major components of this gaseous effluent), and its mixtures with water, were developed using an approach coupling physical and chemical

* Corresponding author. Université de Toulouse, INPT, UPS, Laboratoire de Génie Chimique, 4, Allée Emile Monso, F-31030 Toulouse, France.
E-mail address: xuan.meyer@ensiacet.fr (X.-M. Meyer).

equilibria [13,14].

This work is indeed an extension of our previously published model [13] with the aim at representing now the vapor–liquid thermodynamic behavior of the whole torrefaction condensable fraction using a combined physical and chemical model. In this paper, a strategy for modeling the vapor–liquid equilibria for a mixture of 22 representative components is proposed, including possible chemical reactions.

The paper is organized as follows. In Section 1 the characteristics of condensates from lignocellulosic biomass torrefaction are briefly introduced. In Section 2, the strategy to develop the thermodynamic model is exposed and the choice of UNIQUAC to calculate activity coefficients is justified. Section 3 presents the method to estimate the unknown UNIQUAC binary interaction parameters. In Section 4 the results are reported and discussed. Indeed, such a thermodynamic modeling is the pre-requisite to propose and assess (on energetic and economic criteria) different separation schemes to produce bio-sourced chemicals from the gaseous effluent of the torrefaction process. These future studies (not in the scope of this work), based on this modeling, will be able to provide the quantitative data to decide the viability of such a valorization strategy.

2. Characterization of condensates from lignocellulosic biomass torrefaction

Few descriptions of the volatile matter after torrefaction are available in the literature. Table 1 gives a short inventory of the species identified in torrefaction effluents. Non condensable gases are mainly carbon monoxide and carbon dioxide. A focus on the condensable part of the volatile matter shows that condensates are a multicomponent mixture, chemically and thermally unstable, containing oxygenated species diluted in water. The oxygenated species belong to different chemical classes: water, alcohols, acids, aldehydes, ketones, furans, phenolics, gaïacols.

The main component is water accounting for 60%mol to 80%mol. Minor components are diluted in water which makes their separation a hard task. Moreover, minor components are present in proportions varying with the processed biomass [2].

As it is impossible to consider all the components present in condensates for modeling, a representative mixture was established for condensates. The analysis of the experimental data collected in the frame of INVERTO project enabled us to select an acceptable number of 22 components including: water (*W*), methanol (*ME*), formaldehyde (*FA*), methylene glycol (*MG*), hemiformal (*HF*), 6 poly(oxymethylene) glycols from a degree 2 to a degree 7 (*MG*₂–*MG*₇), 6 poly(oxymethylene) hemiformals from a degree 2 to a degree 7 (*HF*₂–*HF*₇), acetic acid (*A*₁), formic acid (*A*₂), propionic acid (*A*₃), furfural (*Fu*) and furfuryl alcohol (*FuAl*). All these compounds are present in significant amounts (a few g/L in the condensed aqueous phase).

A previous study was dedicated to the modeling of aqueous solutions of formaldehyde and methanol [13] and the same approach is used here to be extended to the modeling of the representative mixture of the torrefaction condensates.

3. Thermodynamic model

The complexity of the condensate mixture makes its purification a difficult task and this complexity has to be handled first by a suitable thermodynamic description. An important point to emphasize is the presence of reactive components in the mixture: carboxylic acids associate in the vapor phase and formaldehyde polymerizes with water and methanol to produce hemiformal, methylene glycol, poly(oxymethylene) hemiformals and poly(oxymethylene) glycols. So, vapor–liquid equilibria must be coupled with those chemical equilibria for a suitable description of condensates thermodynamic behavior.

Table 1
Inventory of species identified in torrefaction effluents listed in the literature.

Chemical class	CAS number	Component	[1]	[15]	[16]	[17]	[2]	[10]	Our mixture
Alcohol	67-56-1	Methanol	✓			✓	✓		✓
Aldehydes and Ketones	116-09-6	Hydroxyacetone (acetol)	✓	✓		✓		✓	✓
	75-07-0	Acetaldehyde						✓	
	141-46-8	Hydroxyacetaldehyde (glycolaldehyde)		✓				✓	✓
Acids	50-00-0	Formaldehyde		✓			✓	✓	✓
	64-19-7	Acetic acid	✓	✓		✓	✓	✓	✓
	64-18-6	Formic acid	✓	✓		✓	✓	✓	✓
	79-09-4	Propionic acid		✓				✓	✓
	50-21-5	Lactic acid	✓			✓			
Furans	98-01-1	Furfural	✓			✓	✓	✓	✓
	98-00-0	2-furanmethanol						✓	✓
Phenolics and Gaïacols	108-95-2	Phenol	✓		✓				
	90-05-1	2-methoxyphenol (gaïacol)			✓				
	106-44-5	4-methylphenol (p-cresol)			✓				
	93-51-6	2-methoxy-4-methylphenol (4-methylgaïacol)			✓				
	2785-89-9	4-ethyl-2-methoxyphenol (4-ethylgaïacol)			✓				
	91-10-1	2,6-dimethoxyphenol (syringol)			✓				
	97-53-0	2-methoxy-4-prop-2-enylphenol (eugenol)			✓				
	121-33-5	4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde (vanillin)			✓				
		2-methoxy-4-(1E)-prop-1-en-1-ylphenol			✓				
	121-34-6	4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid (vanillic acid)			✓				
	6443-69-2	1.2.3-trimethoxy-5-methylbenzene			✓				
		2.6-dimethoxy-4-prop-2-enylphenol			✓				
		1.4-hydroxy-3.5-dimethoxyphenylethanone			✓				
		7.9-dihydroxy-3-methoxy-1-methyl-6H-dibenzo(b,d)pyran-6-one			✓				
Water	2478-38-8	Water	✓	✓		✓	✓	✓	✓
Incondensables	7732-18-5	Carbon dioxide	✓	✓		✓	✓	✓	
	124-38-9	Carbon monoxide	✓	✓		✓	✓	✓	
	630-08-0	Carbon monoxide	✓	✓		✓	✓	✓	

3.1. Description of the thermodynamic behavior of the reactive mixture

As mentioned above, when modeling thermodynamics of such systems, the main difficulty is to account for the coupling of chemical and physical equilibria of these reactive molecules. A review of thermodynamics for reactive mixtures has been given by Maurer [14] where it is suggested to uncouple the physical and the chemical phenomena in the model so as to differentiate the effects of weak intermolecular interactions of the physical equilibria from the strong intermolecular interactions involved in the chemical reactions. This modeling approach has also the advantage of avoiding spreading the uncertainty on the chemical equilibrium constant into the physical equilibrium parameters.

Fig. 1 illustrates the outline of this model. Note that in our approach the system is considered at chemical and physical equilibrium and therefore no chemical or physical kinetic data are considered.

Thus, the reactive vapor–liquid equilibrium model includes:

- physical phase equilibria described using a $\gamma - \phi$ approach to account for this multicomponent system with a large range of molar masses and volatilities. The physical interactions between all species are taken into account through activity coefficients calculation in the liquid phase and through an equation of state for the gas phase.
- 2 chemical reaction equilibria for the formation of methylene glycol and hemiformal:
 - formation of methylene glycol: $FA + W \rightleftharpoons MG$
 - formation of hemiformal: $FA + ME \rightleftharpoons HF$
- 12 chemical reaction equilibria between the poly(oxy-methylene) glycols, poly(oxymethylene) hemiformals:
 - formation of poly(oxymethylene) glycols: $MG_{n-1} + MG \rightleftharpoons MG_n + W$

- formation of poly(oxymethylene) hemiformals: $HF_{n-1} + HF \rightleftharpoons HF_n + ME$
- 3 direct dimerization and 3 crossed dimerization chemical equilibria of acetic acid, formic acid and propionic acid are assumed to occur in the vapor phase:
 - direct dimerization of a carboxylic acid A_i : $2A_i \rightleftharpoons A_{i2}$
 - crossed dimerization of A_i and A_j : $A_i + A_j \rightleftharpoons A_iA_j$

where A_i and A_j correspond to one of the following carboxylic acid: acetic acid, formic acid, propionic acid. A total of 20 reactions are accounted for in the description of the behavior of the reactive mixture.

Note that once the vapor–liquid equilibrium equations and the chemical reaction equilibrium equations in one phase are satisfied, the chemical-reaction equilibrium equations in the other phase are automatically satisfied.

3.2. Vapor-liquid equilibrium model

As the model will not be used under pressure, the gas phase was considered as a perfect gas where gas phase associations of carboxylic acids; and methylene glycol and hemiformal formations are included.

To calculate the activity coefficients of the liquid phase, three models based on the local composition were considered: UNiVersal Functional Activity Coefficient Original (UNIFAC Original), Non Random Two Liquids (NRTL) and UNiVersal QUAsi Chemical (UNIQUAC). Table 2 synthesises a comparison of these thermodynamic models. The advantage of the UNIFAC Original model lies in its predictive capability and is interesting when experimental data are lacking. Meanwhile, its range of temperature applicability is relatively poor [18]. Pressure and temperature ranges of UNIQUAC applicability are greater than UNIFAC Original. Semi-empirical models like NRTL or UNIQUAC are more accurate for the binaries

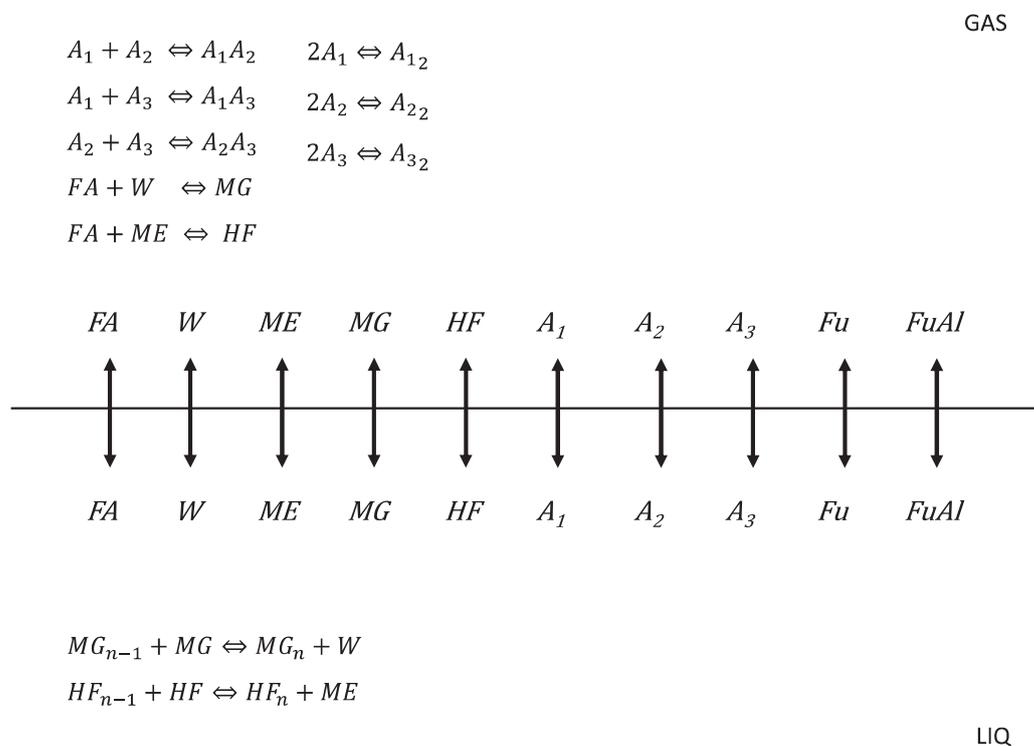


Fig. 1. Scheme of the reactive vapor–liquid equilibrium for the representative mixture.

Table 2

Comparison of thermodynamics models based on the local composition concept.

Thermodynamic model	Advantages	Drawbacks
UNIFAC Original	No experimental data required (predictive model) Multicomponent vapor–liquid equilibria	Not recommended for process design Not able to differentiate isomers Poor range of temperature applicability
NRTL	Multicomponent vapor–liquid and liquid–liquid equilibria Widely used for flowsheeting and process design Experimental data taken into account in the model	Large number of binary interaction parameters to identify Molecule shape and size difference effects not taken into account
UNIQUAC	Multicomponent vapor–liquid and liquid–liquid equilibria Widely used for flowsheeting and process design Experimental data taken into account in the model Molecule shape and size difference effects taken into account directly in the model	Large number of binary interaction parameters to identify

for which experimental data are available. Compared to NRTL, UNIQUAC takes into account the molecule shape and size difference effects and is then more suitable for the studied asymmetric mixture containing both small molecules (methanol, formaldehyde, formic acid ...) and larger ones (furfural, poly(oxymethylene) glycols ...).

Therefore, the UNIQUAC model was selected to describe the non-ideality of the liquid phase. UNIQUAC equations [19] are given by:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (1)$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^{n_c} x_j l_j \quad (2)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left(1 - \ln \sum_{j=1}^{n_c} \theta_j \tau_{ji} - \sum_{j=1}^{n_c} \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^{n_c} \theta_k \tau_{kj}} \right) \quad (3)$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{i=1}^{n_c} x_i r_i} \quad \text{and} \quad \theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{i=1}^{n_c} x_i q_i} \quad (4)$$

$$l_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (5)$$

$$\tau_{ij} = \exp \left(-\frac{A_{ij}}{RT} \right) \quad \text{and} \quad \tau_{ji} = \exp \left(-\frac{A_{ji}}{RT} \right) \quad (6)$$

$$A_{ij} = A_{ij}^0 + A_{ij}^T (T - T_{ref}) \quad \text{and} \quad A_{ji} = A_{ji}^0 + A_{ji}^T (T - T_{ref}) \quad (7)$$

The UNIQUAC binary interaction parameters (see equation (7)) were identified for the different binaries of the condensate representative system using either experimental vapor–liquid data from literature when available or numerical data generated by UNIFAC Original [20,21]. The determination of UNIQUAC binary interaction parameters is detailed in the following part.

4. Determination of UNIQUAC binary interaction parameters

UNIQUAC binary interaction parameters must be estimated for systems including water, methanol, formaldehyde, methylene glycol, hemiformal, poly(oxymethylene) glycols (*MG* – *MG*₇), poly(oxymethylene) hemiformals (*HF* – *HF*₇), acetic acid, formic acid, propionic acid, furfural, furfuryl alcohol. The binary interaction parameters of the formaldehyde – water – methanol reactive system were formerly identified [13]. Some binaries (like water – methanol, water – acetic acid ...) have been widely studied in the

literature. Nevertheless, as the reported binary interaction parameters may have been estimated with other values of the pure component properties than those used in this study, they were identified again in this work using experimental data recommended by the DECHEMA.

Different cases were considered for the binary interaction parameters estimation (see Table 3):

1. case 1: non-reactive binary systems
2. case 2: binary systems involving formaldehyde species and other components except carboxylic acids
3. case 3: binary systems involving carboxylic acids

Component abbreviations are defined in the nomenclature. The reactive vapor–liquid equilibrium of the water-methanol-formaldehyde system was already modeled [13] so the reference of the publication is given for these binaries.

For case 1 and case 2, the same physical phase equilibrium equations were used, given by:

$$y_i P = x_i \gamma_i(T, x) P_i^S(T) \quad (8)$$

The coefficients a_i of the equations to calculate the vapor pressure of pure component i with respect to temperature were taken from the DIPPR Database [22] available through the Simulis Thermodynamics package (ProSim):

$$\ln P_i^S(T) = a_{1,S} + \frac{a_{2,S}}{T} + a_{3,S} \ln T + a_{4,S} T^{a_{5,S}}$$

When available in the literature experimental vapor–liquid data were used for the identification of the UNIQUAC binary interaction parameters. When no data were available, vapor–liquid numerical data at constant vapor ratio and temperature (or pressure) were generated using the UNIFAC Original model [21,20]. As mentioned above, it was chosen to uncouple the physical and chemical phenomena for systems involving formaldehyde species to avoid to spread the uncertainty of the chemical equilibrium constants into the parameters of the physical equilibrium. Because of the presence of the chemical reactions, no uncoupled vapor–liquid experimental data were available in the literature. So, vapor–liquid data were generated using the UNIFAC Original model for case 2. Note that binary interaction parameters of systems labeled 2 in Table 3 have to be ascertained as soon as experimental data become available.

Finally, for case 3 (binaries involving carboxylic acids), conventional physical phase equilibrium equations, with an association term to account for chemical equilibria, were used for the identification. Nevertheless, when dealing with the dimerization equilibria of carboxylic acids, it was found more convenient not to uncouple physical and chemical equilibria. Indeed, for these specific compounds, the uncoupled approach has been developed for long [23] and was already implemented in the Prosim Plus software. In this case, it is proposed to use a correction term in equation

Table 3

Matrix of the modeling assumptions for each binary of the mixture.

	A_1	A_2	A_3	W	ME	FA	MG	$MG_2 - MG_7$	HF	$HF_2 - HF_7$	Fu	$FuAl$
A_1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
A_2	3	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
A_3	3	3	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
W	3	3	3	–	–	–	–	–	–	–	–	–
ME	3	3	3	1	–	–	–	–	–	–	–	–
FA	3	3	3	[13]	[13]	–	–	–	–	–	–	–
MG	3	3	3	[13]	[13]	[13]	–	–	–	–	–	–
$MG_2 - MG_7$	3	3	3	[13]	[13]	[13]	[13]	–	–	–	–	–
HF	3	3	3	[13]	[13]	[13]	[13]	[13]	–	–	–	–
$HF_2 - HF_7$	3	3	3	[13]	[13]	[13]	[13]	[13]	[13]	–	–	–
Fu	3	3	3	1	1	2	2	2	2	2	–	–
$FuAl$	3	3	3	1	1	2	2	2	2	2	1	–

1 non-reactive binary systems.

2 binary systems involving formaldehyde species and other components except carboxylic acids.

3 binary systems involving carboxylic acids.

[13] formaldehyde – methanol – water reactive system formerly identified.

(8), $\phi_i^{V,S}$, which accounts for the presence of the dimerization equilibria:

$$y_i \frac{\phi_i^V(T, P, y)}{\phi_i^{V,S}(T, P_i^S(T))} P = x_i \gamma_i(T, x) P_i^S(T) \quad (9)$$

At equilibrium, components present in the vapor phase follow the perfect gas law so $\phi_i^V(T, P, y) = 1$. The correction terms, also termed vapor fugacity coefficients of pure constituent i at saturation pressure, are calculated as follows: $\phi_i^{V,S} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4K(T)P_i^S(T)}}{2K(T)P_i^S(T)}$.

Note that $\phi_i^{V,S}(T, P_i^S(T)) = 1$ for all other components.

Chemical reaction equilibrium constants are obtained as follows:

- Direct dimerization of carboxylic acid A: $\log K_{A_2} = \alpha_A + \frac{\beta_A}{T}$
- Direct dimerization of carboxylic acid B: $\log K_{B_2} = \alpha_B + \frac{\beta_B}{T}$
- Crossed dimerization of carboxylic acid A and carboxylic acid B: $K_{AB} = \sqrt{K_A K_B}$ and $\log K_{AB} = \alpha_{AB} + \frac{\beta_{AB}}{T}$

For direct dimerization, parameters α_A , α_B , β_A , β_B are taken

from the DECHEMA literature [24]:

Component	\hat{a}	\hat{a}
Acetic acid	–10.421	3166
Formic acid	–10.743	3083
Propionic acid	–10.843	3316

When available, experimental data were used for the identification and simulated data were generated using UNIFAC Original when not available.

Table 4 summarizes the different cases considered for the identification of the UNIQUAC binary interaction parameters.

In the case of systems with formaldehyde species (with or without carboxylic acids), some preliminary calculations showed that it was not useful to differentiate between the binary interaction parameters of the poly(oxymethylene) glycols (MG_n) and poly(oxymethylene) hemiformals (HF_n) from degree 2 to 7 with other components. This indeed assumes that the interaction in the second term of the residual part of the activity coefficient for these

Table 4

Assumptions for the identification of UNIQUAC binary interaction parameters.

Case n#	Binaries	\hat{a} calculation	ϕ calculation	Chemical equilibrium constants
1: Non-reactive binaries	Methanol – water, furfural – furfuryl alcohol, furfural – water, furfural – methanol, furfuryl alcohol – water, furfuryl alcohol – methanol	UNIQUAC	Mixture of perfect gases	–
2: Binaries involving formaldehyde species and components which are not carboxylic acids	Furfural – {formaldehyde, MG , HF , MG_n , HF_n }, furfuryl alcohol – {formaldehyde, MG , HF , MG_n , HF_n }	UNIQUAC	Mixture of perfect gases	Not taken into account in the identification
3: Binaries involving carboxylic acids	Acetic acid – formic acid, acetic acid – propionic acid, acetic acid – furfural, acetic acid – furfuryl alcohol, acetic acid – methanol, acetic acid – water, acetic acid – {formaldehyde, MG , HF , MG_n , HF_n }, formic acid – propionic acid, formic acid – furfural, formic acid – furfuryl alcohol, formic acid – methanol, formic acid – water, propionic acid – furfural, formic acid – {formaldehyde, MG , HF , MG_n , HF_n }, propionic acid – furfuryl alcohol, propionic acid – methanol, propionic acid – water, propionic acid – {formaldehyde, MG , HF , MG_n , HF_n }	UNIQUAC	Mixture of perfect gases + Association term	Not necessary because chemical equilibrium constants are already taken into account in the association term

Table 5
Binary interaction parameters estimated from literature data.

Component 1	Component 2	A_{ij}^0	A_{ji}^0	A_{ij}^T	A_{ji}^T	References of data used for the identification
Acetic acid	Formic acid	-174	-173	-0.36	1.50	[25–27]
Acetic acid	Furfural	379	-482	-0.02	0.79	[28]
Acetic acid	Methanol	130	1189	0.91	-4.52	[29,30]
Acetic acid	Propionic acid	-46	52	-0.05	0.16	[31–33,25,26]
Acetic acid	Water	46	306	-1.00	0.60	[35,36,34]
Formic acid	Furfural	1904	-316	-6.00	3.90	[37]
Formic acid	Propionic acid	-828	1539	1.83	-3.00	[25,26,32]
Formic acid	Water	-205	-205	-0.17	0.20	[36]
Furfural	Furfuryl alcohol	533	-570	0.05	0.67	[38]
Furfural	Methanol	751	1106	-0.93	-3.36	[39]
Furfural	Water	475	691	-1.70	0.12	[25,41]
Furfuryl alcohol	Water	118	82	-1.37	2.05	[42,43]
Propionic acid	Methanol	1156	-101	-0.38	-1.33	[44]
Propionic acid	Water	157	211	-1.09	1.50	[36]
Methanol	Water	156	-369	0.91	0.20	[45,46]

compounds is equal to that of the poly(oxymethylene) hemiformal and poly(oxymethylene) glycol of degree 2 for all the poly(oxymethylene) hemiformals (HF_n) and poly(oxymethylene) glycol (MG_n). Finally, with this simplification, 46 sets of parameters have to be identified.

The UNIQUAC binary interaction parameters were identified by minimizing the relative errors (see equations (10)–(19)) between experimental data when available, or simulated data generated using UNIFAC Original when not available, and UNIQUAC vapor–liquid equilibrium calculations:

$$\min_{\tau_{ij}^0, \tau_{ji}^0, \tau_{ij}^T, \tau_{ji}^T} F_{obj} \quad (10)$$

$$F_{obj} = \frac{F_{obj,bubble} + F_{obj,dew}}{n_{bubble} + n_{dew}} \quad (11)$$

where for (T,x,y) diagrams:

$$F_{obj,bubble} = \sum_{l=1}^{n_{bubble}} \frac{\left(|y_{1,exp}^{bubble} - y_{1,calc}^{bubble}| \right)_l}{\left(\bar{y}_1^{bubble} \right)_l} + \frac{\left(|y_{2,exp}^{bubble} - y_{2,calc}^{bubble}| \right)_l}{\left(\bar{y}_2^{bubble} \right)_l} + \frac{\left(|p_{exp}^{bubble} - p_{calc}^{bubble}| \right)_l}{\left(\bar{p}^{bubble} \right)_l} \quad (12)$$

Table 6
Binary interaction parameters estimated from UNIFAC.

Component 1	Component 2	A_{ij}^0	A_{ji}^0	A_{ij}^T	A_{ji}^T
Formaldehyde	Acetic acid	396	-613	-0.95	1.10
Formaldehyde	Formic acid	290	-499	0.89	0.10
Formaldehyde	Furfural	102	-107	-0.60	0.20
Formaldehyde	Furfuryl alcohol	51	89	-0.14	-0.79
Formaldehyde	Propionic acid	372	-572	-1.00	1.10
Methylene Glycol (MG)	Acetic acid	-29	375	-1.29	2.00
Methylene glycol (MG)	Formic acid	-78	74	0.14	-0.90
Methylene glycol (MG)	Furfural	-218	836	-1.44	1.50
Methylene glycol (MG)	Furfuryl alcohol	-545	359	-0.24	-0.47
Methylene glycol (MG)	Propionic acid	-100	615	-0.74	2.00
Poly(oxymethylene) glycols ($MG_{i,i \geq 2}$)	Acetic acid	-733	936	-0.01	-1.50
Poly(oxymethylene) glycols ($MG_{i,i \geq 2}$)	Formic acid	-474	-46	-0.38	-0.12
Poly(oxymethylene) glycols ($MG_{i,i \geq 2}$)	Furfural	470	-126	0.62	-1.50
Poly(oxymethylene) glycols ($MG_{i,i \geq 2}$)	Furfuryl alcohol	664	-195	0.34	-1.49
Poly(oxymethylene) glycols ($MG_{i,i \geq 2}$)	Propionic acid	30	-136	0.47	-0.83
Hemiformal (HF)	Acetic acid	16	-22	0.54	-1.03
Hemiformal (HF)	Formic acid	14	-29	-0.07	-0.73
Hemiformal (HF)	Furfural	91	-75	0.66	-1.50
Hemiformal (HF)	Furfuryl alcohol	103	-85	0.97	-1.50
Hemiformal (HF)	Propionic acid	470	-309	-0.24	-0.24
Poly(oxymethylene) hemiformals ($HF_{i,i \geq 2}$)	Acetic acid	-355	32	-0.20	-0.27
Poly(oxymethylene) hemiformals ($HF_{i,i \geq 2}$)	Formic acid	-468	-13	-0.21	-0.22
Poly(oxymethylene) hemiformals ($HF_{i,i \geq 2}$)	Furfural	290	-116	0.37	-1.48
Poly(oxymethylene) hemiformals ($HF_{i,i \geq 2}$)	Furfuryl alcohol	1207	-454	-1.11	-0.87
Poly(oxymethylene) hemiformals ($HF_{i,i \geq 2}$)	Propionic acid	-54	51	-0.15	-0.59
Acetic acid	Furfuryl alcohol	435	-374	0.13	-0.12
Formic acid	Furfuryl alcohol	107	-175	1.00	-0.30
Formic acid	Methanol	-402	675	0.00	0.00
Furfural	Propionic acid	-414	883	-0.04	-0.34
Furfuryl alcohol	Methanol	440	-388	-0.46	0.54
Furfuryl alcohol	Propionic acid	435	-374	0.13	-0.12

$$F_{obj,dew} = \sum_{l=1}^{n_{dew}} \frac{(|x_{1,exp}^{dew} - x_{1,calc}^{dew}|)_l}{(\bar{x}_1^{dew})_l} + \frac{(|x_{2,exp}^{dew} - x_{2,calc}^{dew}|)_l}{(\bar{x}_2^{dew})_l} + \frac{(|p_{exp}^{dew} - p_{calc}^{dew}|)_l}{(\bar{p}^{dew})_l} \quad (13)$$

and for (P,x,y) diagrams:

$$F_{obj,bubble} = \sum_{l=1}^{n_{bubble}} \frac{(|y_{1,exp}^{bubble} - y_{1,calc}^{bubble}|)_l}{(\bar{y}_1^{bubble})_l} + \frac{(|y_{2,exp}^{bubble} - y_{2,calc}^{bubble}|)_l}{(\bar{y}_2^{bubble})_l} + \frac{(|T_{exp}^{bubble} - T_{calc}^{bubble}|)_l}{(\bar{T}^{bubble})_l} \quad (14)$$

$$F_{obj,dew} = \sum_{l=1}^{n_{dew}} \frac{(|x_{1,exp}^{dew} - x_{1,calc}^{dew}|)_l}{(\bar{x}_1^{dew})_l} + \frac{(|x_{2,exp}^{dew} - x_{2,calc}^{dew}|)_l}{(\bar{x}_2^{dew})_l} + \frac{(|T_{exp}^{dew} - T_{calc}^{dew}|)_l}{(\bar{T}^{dew})_l} \quad (15)$$

with

$$(\bar{y}_k^{index})_l = \frac{y_{k,exp}^{index} + y_{k,calc}^{index}}{2} \quad \text{with } k \in [1; 2] \text{ and index} \\ = \text{bubble or dew} \quad (16)$$

$$(\bar{x}_k^{index})_l = \frac{x_{k,exp}^{index} + x_{k,calc}^{index}}{2} \quad \text{with } k \in [1; 2] \text{ and index} \\ = \text{bubble or dew} \quad (17)$$

$$(\bar{p}^{index})_l = \frac{p_{exp}^{index} + p_{calc}^{index}}{2} \quad \text{with index = bubble or dew} \quad (18)$$

$$(\bar{T}^{index})_l = \frac{T_{exp}^{index} + T_{calc}^{index}}{2} \quad \text{with index = bubble or dew} \quad (19)$$

The identification was performed using the Excel solver which

Table 7

Average deviation of the gas-phase composition and average deviation of the pressure or temperature for binary vapor–liquid and chemical equilibria plotted in Figs. 2 and 3.

Compound 1	Compound 2	Type of diagram	$\overline{\Delta T}$ or $\overline{\Delta P}$ (%)	$\overline{\Delta y_1}$ (%)	References
Formic acid	Acetic acid	T = 70° C	2.38	2.08	[25]
Formic acid	Acetic acid	T = 30° C	4.37	3.52	[26]
Formic acid	Acetic acid	P = 1013 mbar	0.21	3.05	[27]
Acetic acid	Furfural	P = 493 mbar	0.77	1.22	[28]
Acetic acid	Furfural	P = 890 mbar	0.39	0.95	[28]
Acetic acid	Methanol	P = 1013 mbar	3.24	4.86	[30]
Acetic acid	Methanol	P = 941 mbar	1.00	4.23	[29]
Acetic acid	Propionic acid	T = 70° C	2.03	0.51	[25]
Acetic acid	Propionic acid	T = 40° C	1.00	0.87	[33]
Acetic acid	Propionic acid	T = 30° C	8.07	10.39	[26]
Acetic acid	Propionic acid	P = 1000 mbar	0.04	2.59	[32]
Acetic acid	Propionic acid	P = 1013 mbar	3.51	1.69	[31]
Water	Acetic acid	P = 1013 mbar	0.22	1.07	[34]
Water	Acetic acid	P = 167 mbar	0.61	0.50	[35]
Water	Acetic acid	P = 333 mbar	0.11	0.41	[35]
Water	Acetic acid	P = 93 mbar	0.78	8.88	[36]
Formic acid	Furfural	P = 1013 mbar	0.57	8.10	[37]
Formic acid	Propionic acid	T = 70° C	2.09	1.68	[25]
Formic acid	Propionic acid	T = 30° C	2.76	6.98	[26]
Formic acid	Propionic acid	P = 1000 mbar	0.34	3.92	[32]
Formic acid	Propionic acid	P = 1013 mbar	0.33	–	[31]
Water	Formic acid	P = 1013 mbar	0.12	1.01	[36]
Water	Formic acid	P = 266 mbar	0.25	3.48	[36]
Water	Formic acid	P = 93 mbar	0.66	3.67	[36]
Furfural	Furfuryl alcohol	P = 33 mbar	0.54	8.73	[38]
Methanol	Furfural	P = 400 mbar	–	11.76	[39]
Water	Furfural	P = 1013 mbar	1.00	2.34	[40]
Water	Furfural	P = 946 mbar	1.12	1.02	[41]
Water	Furfuryl alcohol	P = 40 mbar	7.39	0.75	[43]
Water	Furfuryl alcohol	P = 73 mbar	3.08	0.82	[42]
Propionic acid	Methanol	T = 25° C	1.53	–	[44]
Propionic acid	Methanol	T = 27° C	1.67	–	[44]
Propionic acid	Methanol	T = 35° C	1.63	–	[44]
Propionic acid	Methanol	T = 45° C	1.20	–	[44]
Propionic acid	Water	P = 1013 mbar	0.83	1.98	[36]
Propionic acid	Water	P = 266 mbar	0.68	1.41	[36]
Propionic acid	Water	P = 93 mbar	0.73	1.29	[36]
Water	Methanol	P = 1013 mbar	0.18	1.90	[45]
Water	Methanol	P = 666 mbar	0.43	3.58	[46]
Water	Methanol	P = 466 mbar	0.84	5.46	[46]
Water	Methanol	P = 266 mbar	0.57	6.37	[46]

provides a multidimensional constrained non-linear method of minimization (non-linear GRG method), coupled with the Simulis Thermodynamics add-in for estimation of thermodynamic properties.

5. Results and discussions

5.1. UNIQUAC binary interaction parameters estimation

The UNIQUAC binary interaction parameters estimated in this work are reported in Tables 4 and 5. For all data points used in this work, the mean relative error was calculated as $F_{obj} = 5.60\%$ with

$n_{exp} = 671$. This relatively low value indicates a good estimation of the UNIQUAC binary interaction parameters as can be seen from the graphical comparisons of experimental data and calculated data presented in the Section 4.2.

Table 5 reports the values of the estimated UNIQUAC binary interaction parameters for which literature vapor–liquid data were available. Table 6 reports the binary interaction parameters of binaries for which no experimental data were available in literature. Excluding systems with formaldehyde species, few binaries are concerned. Nonetheless, interactions between formaldehyde species and other components like carboxylic acids were not studied in the literature.

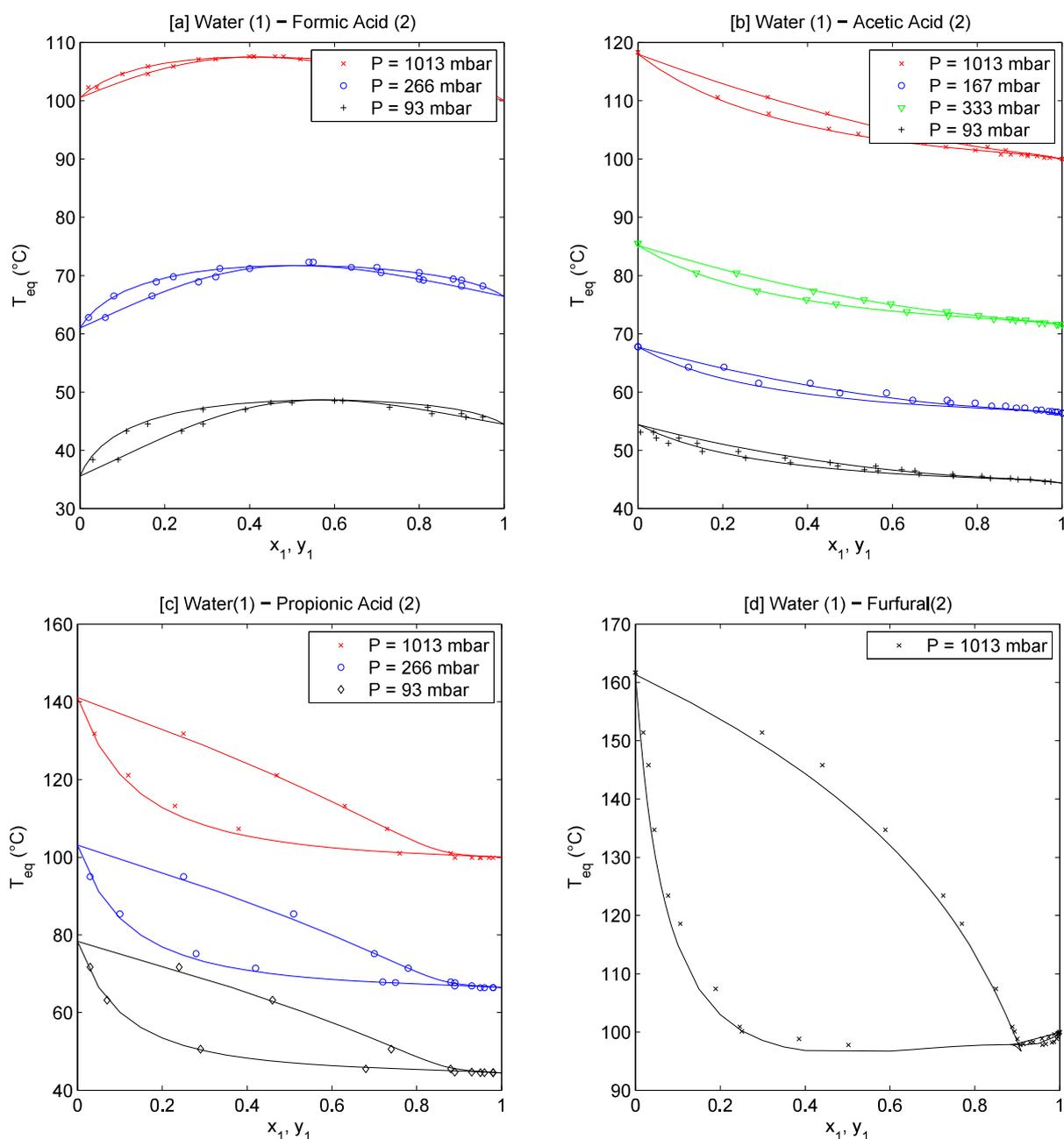


Fig. 2. Prediction of azeotropic systems vapor–liquid and chemical equilibria at different pressures and temperatures. (x) experimental data from the literature. Solid line: predicted phase diagram with UNIQUAC model coupled to chemical equilibria.

5.2. Comparison of the UNIQUAC model with binary vapor–liquid data used for the identification

This section presents the comparison of each set of experimental data used for the identification with the calculated data obtained with the estimated UNIQUAC binary interaction parameters. References of the experimental data are indicated in Table 7.

For each binary system, the average deviation of the vapor composition and the average deviation of the pressure - in the case of (T,x,y) diagrams - or the average deviation for the temperature - in the case of (P,x,y) diagrams - between experimental data and our work were calculated as:

$$\overline{\Delta y_1} = \frac{1}{n_{exp}} \sum_{l=1}^{n_{exp}} \frac{(|y_{1,exp} - y_{1,calc}|)_l}{\bar{y}_{1,l}} \quad (20)$$

$$\overline{\Delta P} = \frac{1}{n_{exp}} \sum_{l=1}^{n_{exp}} \frac{(|P_{exp} - P_{calc}|)_l}{\bar{P}_l} \quad (21)$$

$$\overline{\Delta T} = \frac{1}{n_{exp}} \sum_{l=1}^{n_{exp}} \frac{(|T_{exp} - T_{calc}|)_l}{\bar{T}_l} \quad (22)$$

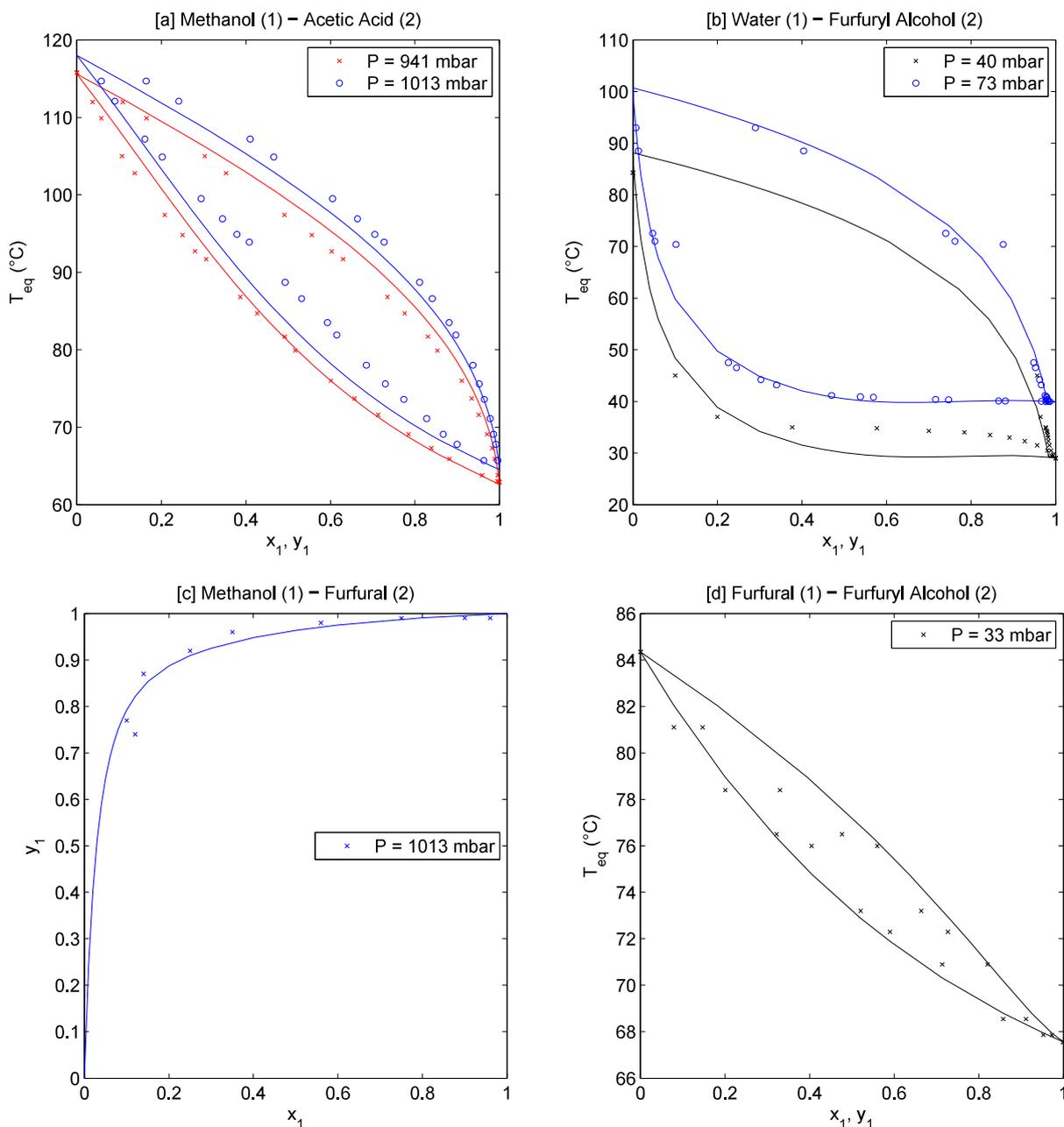


Fig. 3. Prediction of binary systems vapor–liquid and chemical equilibria at different pressures and temperatures. (×) experimental data from the literature. Solid line: predicted phase diagram with UNIQUAC model coupled to chemical equilibria.

with:

$$\bar{y}_{1,l} = \frac{(y_{1,exp} + y_{1,calc})_l}{2} \quad (23)$$

$$\bar{P}_l = \frac{(P_{exp} + P_{calc})_l}{2} \quad (24)$$

$$\bar{T}_l = \frac{(T_{exp} + T_{calc})_l}{2} \quad (25)$$

Table 7 presents the average deviation for the gas-phase composition and the average deviation for the equilibrium pressure (or temperature) between experimental data from the literature and the model, for all binary systems plotted in Figs. 2 and 3. Pressure and temperature deviations are between 0.04% and 8.07%, and gas-phase composition deviations between 0.41% and 11.76%. These values indicate that the UNIQUAC model developed in this work provides a fairly good description of the different binary systems, for large pressure and composition ranges. Note that all deviation values are very similar, which means that the quality of the prediction is similar for all binary

systems.

Fig. 2 shows the isobaric diagram of the following binary systems: (a) water - formic acid; (b) water - acetic acid; (c) water - propionic acid; (d) water - furfural. Good agreement was obtained between experimental data and the prediction of the azeotropic point at different pressures for all systems.

Fig. 3 presents the isobaric diagram of the following binary systems: (a) methanol - acetic acid; (b) water - furfuryl alcohol; (c) methanol - furfural; (d) furfural - furfuryl alcohol. Note that some inconsistent experimental points explain the larger deviation observed between the model and the experimental data.

Globally, all the figures and table confirm that estimated binary interaction coefficients give a good representation of all binaries. Every experimental data used for the identification are indeed adequately represented by the model.

5.3. Validation of the model from comparison with ternary vapor–liquid reactive equilibria

The complete reactive vapor–liquid model was used to validate the use of the binary interaction parameters for a ternary system. The model includes equations for the vapor–liquid equilibrium

Table 8

Chemical reaction equilibrium constants: $\ln K = a_1 + a_2/T$.

Reaction	Phase	Heat of reaction (kJ/mol)	a_1	a_2	References
$W + FA \rightleftharpoons MG$	Vapor	−43.51	−16.984	5233.2	[50]
$2MG \rightleftharpoons MG_2 + W$	Liquid	−0.234	$4.98 \cdot 10^{-3}$	869.5	[51,20]
$MG + MG_2 \rightleftharpoons MG_3 + W$					
$MG + MG_3 \rightleftharpoons MG_4 + W$					
$MG + MG_4 \rightleftharpoons MG_5 + W$	Liquid	−0.234	$1.908 \cdot 10^{-2}$	544.5	[51,20]
$MG + MG_5 \rightleftharpoons MG_6 + W$					
$MG + MG_6 \rightleftharpoons MG_7 + W$					
$ME + FA \rightleftharpoons HF$	Vapor	−53.73	−14.755	5969.4	[49]
$2HF \rightleftharpoons HF_2 + ME$					
$HF + HF_2 \rightleftharpoons HF_3 + ME$					
$HF + HF_3 \rightleftharpoons HF_4 + ME$	Liquid	−7.00	−0.4966	−491.3	[49]
$HF + HF_4 \rightleftharpoons HF_5 + ME$					
$HF + HF_5 \rightleftharpoons HF_6 + ME$					
$HF + HF_6 \rightleftharpoons HF_7 + ME$					

Table 9

Average deviation of the gas-phase composition and average deviation of the temperature for ternary vapor–liquid and chemical equilibria illustrated in Tables 10–13

Compound 1	Compound 2	Compound 3	P (mbar)	ΔT (%)	Δy_1 (%)	Δy_2 (%)	References
Water	Acetic acid	Propionic acid	1013	0.53	4.29	6.05	[53]
Water	Formic acid	Acetic acid	67	1.44	2.74	4.61	[54]
Water	Formic acid	Acetic acid	1013	0.22	2.63	4.51	[55]
Methanol	Water	Acetic acid	1013	1.03	4.19	5.19	[52]
Water	Methanol	Furfural	1007	—	9.38	9.14	[56]
Water	Methanol	Furfural	400	—	7.47	9.59	[56]

Table 10

Prediction of vapor–liquid reactive equilibria of water (1) – acetic acid (2) – propionic acid (3) ternary system [53].

P (mbar)	x_1	x_2	$T_{eq,exp}$ (°C)	$T_{eq,calc}$ (°C)	ΔT (%)	$y_{1,exp}$	$y_{1,calc}$	Δy_1 (%)	$y_{2,exp}$	$y_{2,calc}$	Δy_2 (%)
1013	0.20	0.16	114.0	112.7	1.18	0.505	0.557	9.72	0.141	0.125	11.94
1013	0.63	0.07	102.3	102.4	0.08	0.825	0.821	0.46	0.038	0.041	6.54
1013	0.80	0.04	100.4	101.1	0.65	0.876	0.881	0.58	0.024	0.024	1.05
1013	0.20	0.32	113.0	112.3	0.63	0.438	0.490	11.28	0.282	0.257	9.35
1013	0.20	0.48	112.2	111.7	0.44	0.391	0.431	9.70	0.420	0.392	6.92
1013	0.60	0.24	102.7	103.0	0.26	0.762	0.764	0.32	0.151	0.149	1.06
1013	0.80	0.12	100.5	101.3	0.77	0.872	0.868	0.45	0.074	0.078	5.40
1013	0.2	0.64	111.3	110.9	0.33	0.358	0.378	5.48	0.537	0.529	1.50
1013	0.40	0.48	106.4	105.9	0.50	0.567	0.594	4.71	0.353	0.339	3.91
1013	0.71	0.23	101.8	102.0	0.21	0.817	0.811	0.73	0.143	0.152	6.27
1013	0.80	0.16	101.1	101.4	0.28	0.867	0.862	0.52	0.102	0.109	6.59

Table 11
Prediction of vapor–liquid reactive equilibria of methanol (1) – water (2) – acetic acid (3) ternary system [52].

P (mbar)	x_1	x_2	$T_{eq,exp}$ (°C)	$T_{eq,calc}$ (°C)	ΔT (%)	$y_{1,exp}$	$y_{1,calc}$	Δy_1 (%)	$y_{2,exp}$	$y_{2,calc}$	Δy_2 (%)
1013	0.1148	0.6056	93.4	93.7	0.4	0.3442	0.3316	3.74	0.5361	0.5480	2.20
1013	0.0344	0.6787	99.6	99.3	0.3	0.1312	0.1203	8.66	0.7030	0.7077	0.67
1013	0.3555	0.5899	79.0	77.8	1.5	0.7039	0.7051	0.17	0.2682	0.2889	7.43
1013	0.3362	0.5591	80.6	79.7	1.1	0.7079	0.6801	4.01	0.2790	0.3051	8.93
1013	0.3795	0.5258	79.4	78.1	1.7	0.7237	0.7153	1.17	0.2608	0.2734	4.70
1013	0.1641	0.7961	85.3	85.2	0.1	0.5407	0.5142	5.03	0.4492	0.4771	6.01
1013	0.4069	0.5223	78.6	76.7	2.4	0.7530	0.7373	2.10	0.2394	0.2555	6.49
1013	0.0264	0.3894	104.6	103.9	0.7	0.0776	0.0731	5.96	0.5010	0.5223	4.16
1013	0.1268	0.5316	94.3	94.2	0.2	0.3741	0.3424	8.84	0.4867	0.5077	4.23
1013	0.0399	0.6684	98.9	98.9	0.0	0.1515	0.1367	10.24	0.6897	0.6923	0.38
1013	0.4386	0.4855	77.4	76.0	1.7	0.7765	0.7568	2.57	0.2157	0.2359	8.96
1013	0.4177	0.4968	78.5	76.8	2.2	0.7376	0.7427	0.69	0.2506	0.2484	0.88
1013	0.0467	0.6815	98.3	98.2	0.1	0.1786	0.1608	10.50	0.6782	0.6857	1.09
1013	0.3395	0.5184	81.4	80.5	1.1	0.6892	0.6763	1.90	0.2676	0.3014	11.89
1013	0.2225	0.5762	87.8	86.5	1.5	0.5558	0.5370	3.43	0.3869	0.4102	5.85
1013	0.3985	0.5217	78.7	77.2	2.0	0.7500	0.7306	2.62	0.2411	0.2608	7.85
1013	0.0702	0.5801	97.9	97.6	0.3	0.2190	0.2115	3.50	0.5949	0.6015	1.10
1013	0.0889	0.6060	95.7	95.8	0.1	0.2865	0.2667	7.16	0.5717	0.5854	2.37
1013	0.3583	0.5865	78.6	77.7	1.1	0.7309	0.7069	3.33	0.2634	0.2870	8.57

(see equation (26)) and the chemical reaction equilibrium (see equations (30)–(33)).

Values of the chemical reaction equilibrium constants were taken from the literature [24,47–49].

$$y_i P = x_i \gamma_i(T, x) P_i^S(T) \phi_i^{V,S}(T, P_i^S(T)) \quad (26)$$

$$\ln P_i^S(T) = a_1 + \frac{a_2}{T} + a_3 \ln T + a_4 T^{a_5} \quad (27)$$

$$\begin{cases} \phi_i^{V,S}(T, P_i^S(T)) = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4K(T)P_i^S(T)}}{2K(T)P_i^S(T)} & \text{for carboxylic acids} \\ \phi_i^{V,S}(T, P_i^S(T)) = 1 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (28)$$

$$\log K(T) = a_1 + \frac{a_2}{T} \quad (29)$$

$$K_{MG} = \frac{y_{MG}}{y_{FA} y_{W}} \frac{P_{ref}}{P} \quad (30)$$

Table 12
Prediction of vapor–liquid reactive equilibria of water (1) – formic acid (2) – acetic acid (3) ternary system [54,55].

P (mbar)	x_1	x_2	$T_{eq,exp}$ (°C)	$T_{eq,calc}$ (°C)	ΔT (%)	$y_{1,exp}$	$y_{1,calc}$	Δy_1 (%)	$y_{2,exp}$	$y_{2,calc}$	Δy_2 (%)
67	0.20	0.16	42.4	42.0	0.89	0.237	0.232	1.97	0.210	0.189	10.70
67	0.40	0.12	41.3	41.1	0.60	0.446	0.464	3.85	0.119	0.110	7.44
67	0.20	0.32	40.0	40.6	1.54	0.187	0.175	6.46	0.377	0.378	0.39
67	0.40	0.24	41.0	41.1	0.24	0.405	0.413	1.85	0.244	0.239	2.08
67	0.60	0.16	40.2	40.5	0.77	0.625	0.648	3.69	0.137	0.125	9.05
67	0.80	0.08	39.0	39.6	1.49	0.838	0.848	1.22	0.047	0.046	1.25
67	0.20	0.48	37.7	38.9	3.26	0.129	0.132	2.11	0.573	0.564	1.60
67	0.40	0.36	40.2	41.0	1.94	0.354	0.364	2.75	0.404	0.382	5.65
67	0.60	0.24	40.3	41.0	1.63	0.626	0.632	0.91	0.214	0.202	5.93
67	0.20	0.64	36.2	37.1	2.54	0.100	0.099	1.36	0.755	0.747	1.06
67	0.40	0.48	40.0	40.8	1.93	0.300	0.319	6.25	0.576	0.541	6.33
67	0.60	0.32	40.8	41.5	1.64	0.615	0.617	0.40	0.300	0.289	3.80
1013	0.20	0.16	109.2	109.3	0.13	0.250	0.273	8.79	0.160	0.171	6.68
1013	0.20	0.32	107.3	108.4	1.04	0.228	0.227	0.38	0.337	0.341	1.23
1013	0.20	0.64	106.0	106.4	0.41	0.150	0.164	8.82	0.713	0.681	4.53
1013	0.40	0.12	106.3	106.2	0.08	0.500	0.516	3.17	0.101	0.099	2.36
1013	0.40	0.24	106.7	106.6	0.09	0.454	0.480	5.54	0.217	0.209	3.69
1013	0.40	0.36	106.8	106.9	0.10	0.445	0.447	0.46	0.335	0.330	1.56
1013	0.40	0.48	107.1	107.2	0.08	0.393	0.418	6.23	0.482	0.461	4.41
1013	0.60	0.08	103.8	103.7	0.09	0.690	0.709	2.65	0.058	0.051	12.16
1013	0.60	0.16	104.4	104.3	0.08	0.690	0.698	1.14	0.114	0.109	4.08
1013	0.60	0.24	105.3	104.9	0.35	0.690	0.688	0.26	0.181	0.174	4.00
1013	0.60	0.32	105.3	105.6	0.29	0.690	0.681	1.37	0.229	0.245	6.71
1013	0.80	0.04	101.9	101.8	0.06	0.860	0.862	0.23	0.023	0.021	9.88
1013	0.80	0.08	102.0	102.2	0.20	0.866	0.867	0.08	0.044	0.043	2.64
1013	0.80	0.12	102.4	102.6	0.18	0.872	0.872	0.01	0.068	0.066	3.30
1013	0.80	0.16	102.7	103.0	0.30	0.876	0.879	0.30	0.089	0.089	0.39

$$K_{MG_n} = \frac{X_{MG_n} X_W}{X_{MG} X_{MG_{n-1}}} \cdot \frac{\gamma_{MG_n} \gamma_W}{\gamma_{MG} \gamma_{MG_{n-1}}} \quad \text{with } n \in [2; 7] \quad (31)$$

$$K_{HF} = \frac{y_{HF}}{y_{FA} y_{ME}} \cdot \frac{P_{ref}}{P} \quad (32)$$

$$K_{HF_n} = \frac{X_{HF_n} X_{ME}}{X_{HF_{n-1}} X_{HF}} \cdot \frac{\gamma_{HF_n} \gamma_{ME}}{\gamma_{HF_{n-1}} \gamma_{HF}} \quad \text{with } n \in [2; 7] \quad (33)$$

In this work, the chemical reaction constants (see Table 8) are expressed in the gas phase for the formation of methylene glycol (eq. (29)) and hemiformal (eq. (31)).

Binary vapor liquid data were used to regress the UNIQUAC binary interaction parameters and ternary vapor liquid data to

validate the model and to check the extensibility of the model to multicomponent mixtures. Experimental data were taken from the DECHEMA literature in the same ranges of pressure and temperature where the model has been identified.

The reactive vapor liquid equilibrium of the ternary water-methanol-formaldehyde mixture was already validated in a former publication [13]. No data were available to validate the model on other systems.

Tables 10–13 give the corresponding values and relative errors of all isobaric diagrams of the following systems: methanol - water - acetic acid; water - formic acid - acetic acid; water - acetic acid - propionic acid; methanol - water - furfural. Table 9 reports the average deviation of the equilibrium temperature and the average deviation of the gas-phase composition between experimental data from the literature ([52–56]) and our model, for ternary systems of

Table 13
Prediction of vapor–liquid reactive equilibria of methanol (1) – water (2) – furfural (3) ternary system [56].

P (mbar)	x ₁	x ₂	y _{1,exp}	y _{1,calc}	Δy ₁ (%)	y _{2,exp}	y _{2,calc}	Δy ₂ (%)
1007	0.0023	0.9956	0.0168	0.0161	4.02	0.9714	0.9686	0.28
1007	0.0183	0.9654	0.1316	0.1019	25.4	0.8052	0.8296	2.99
1007	0.0237	0.8866	0.1057	0.0959	9.73	0.8156	0.8049	1.32
1007	0.0447	0.5827	0.1611	0.1334	18.7	0.7714	0.8073	4.55
1007	0.0300	0.9600	0.1633	0.1640	0.44	0.8003	0.7921	1.03
1007	0.1139	0.2025	0.5025	0.4192	18.0	0.4666	0.4998	6.86
1007	0.0431	0.9425	0.2265	0.2136	5.86	0.7231	0.7359	1.75
1007	0.1443	0.3721	0.4679	0.3959	16.6	0.4959	0.5550	11.2
1007	0.0809	0.8111	0.3014	0.2630	13.6	0.6511	0.6688	2.69
1007	0.0614	0.9284	0.3447	0.2859	18.6	0.6246	0.6805	8.57
1007	0.1836	0.3266	0.5688	0.4830	16.3	0.4056	0.4717	15.0
1007	0.1222	0.7963	0.4299	0.3703	14.8	0.5315	0.5741	7.71
1007	0.1597	0.6628	0.4386	0.4021	8.67	0.5248	0.5541	5.43
1007	0.2077	0.4922	0.5781	0.4752	19.5	0.3949	0.4885	21.1
1007	0.2307	0.4103	0.5932	0.5230	12.5	0.3862	0.4418	13.4
1007	0.1791	0.7164	0.5179	0.4587	12.1	0.4535	0.4991	9.57
1007	0.2416	0.5369	0.5891	0.5227	11.9	0.3891	0.4447	13.3
1007	0.3711	0.1649	0.7821	0.7816	0.06	0.2043	0.1884	8.12
1007	0.2082	0.7182	0.5752	0.5176	10.5	0.4013	0.4467	10.7
1007	0.3488	0.3721	0.7009	0.6631	5.55	0.2846	0.3116	9.05
1007	0.3010	0.5313	0.6597	0.5995	9.56	0.3232	0.3733	14.4
1007	0.4954	0.1467	0.8393	0.8526	1.58	0.1440	0.1264	12.9
1007	0.3500	0.5333	0.6779	0.6559	3.30	0.3081	0.3217	4.33
1007	0.5497	0.1566	0.8445	0.8649	2.38	0.1359	0.1174	14.5
1007	0.3283	0.6097	0.7079	0.6537	7.95	0.2766	0.3259	16.3
1007	0.3364	0.6131	0.6891	0.6664	3.36	0.2996	0.3155	5.17
1007	0.3645	0.5814	0.7145	0.6870	3.92	0.2734	0.2962	7.99
1007	0.3545	0.6304	0.7323	0.7035	4.02	0.2608	0.2888	10.2
1007	0.4902	0.4628	0.7656	0.7731	0.97	0.2295	0.2168	5.71
1007	0.9023	0.0902	0.9699	0.9601	1.01	0.0295	0.0389	27.5
400	0.0011	0.9983	0.0074	0.0085	14.0	0.9897	0.9859	0.39
400	0.0677	0.1470	0.4166	0.3887	6.92	0.5057	0.5082	0.49
400	0.0687	0.6107	0.1752	0.2206	22.9	0.7661	0.7293	4.93
400	0.1422	0.2299	0.5441	0.5216	4.22	0.4098	0.4275	4.22
400	0.0413	0.9548	0.2758	0.2353	15.8	0.7106	0.7432	4.48
400	0.0703	0.8125	0.2163	0.2501	14.4	0.7184	0.6772	5.91
400	0.1867	0.4647	0.4566	0.4884	6.72	0.5072	0.4776	6.02
400	0.2806	0.2329	0.6398	0.7092	10.2	0.3303	0.2617	23.1
400	0.1150	0.8743	0.4504	0.4462	0.94	0.5237	0.5269	0.61
400	0.1966	0.6213	0.4107	0.4935	18.3	0.5551	0.4698	16.6
400	0.1209	0.8732	0.4405	0.4683	6.13	0.5472	0.5158	5.91
400	0.1586	0.7753	0.4539	0.4705	3.60	0.5076	0.4814	5.31
400	0.2681	0.4990	0.5412	0.5947	9.42	0.4256	0.3774	12.0
400	0.3312	0.3927	0.6321	0.6797	7.25	0.3374	0.2969	12.7
400	0.1910	0.7606	0.5397	0.5341	1.05	0.4473	0.4277	4.49
400	0.1960	0.7521	0.5078	0.5386	5.88	0.4686	0.4235	10.1
400	0.3354	0.4969	0.5939	0.6675	11.6	0.3798	0.3088	20.6
400	0.2393	0.7539	0.6280	0.6375	1.51	0.3659	0.3541	3.28
400	0.3137	0.6056	0.6353	0.6577	3.46	0.3414	0.3175	7.25
400	0.3715	0.5872	0.7285	0.7203	1.13	0.2464	0.2636	6.76
400	0.5327	0.3226	0.7737	0.8219	6.04	0.2095	0.1636	24.6
400	0.4749	0.5098	0.7722	0.7951	2.92	0.2204	0.1992	10.1
400	0.6550	0.3149	0.8477	0.8744	3.10	0.1453	0.1200	19.1
400	0.7800	0.1907	0.9075	0.9243	1.83	0.0880	0.0713	20.9

Tables 10–13 Note that these data were not used for the estimation of the binary interaction parameters but only to validate the approach. Temperature deviations are between 0.22% and 1.44%, and gas-phase composition deviations between 2.63% and 9.59%. This good agreement confirms that our model is able to represent the behavior of multicomponent systems.

As mentioned above, good agreement was obtained between experimental data set and estimated vapor–liquid equilibria with our model.

6. Conclusion

In this work a model to describe the thermodynamic behavior of a complex reactive mixture was developed. The model was applied to a representative mixture of the condensable fraction of the gaseous effluent from the wood torrefaction process. A model based on the local composition concept (UNIQUAC) was chosen and was coupled to chemical equilibria of this reactive mixture where 22 compounds and 14 chemical reactions are considered. With this uncoupling approach, effects of weak intermolecular interactions of the physical equilibria are differentiated from the strong intermolecular interactions involved in the chemical reactions. In the present case, chemical equilibrium constants were available in the literature and can then be considered as known. The hypothesis of similar interactions for poly(oxymethylene) glycols with other compounds and for poly(oxymethylene) hemiformals with other compounds allowed to limit to 46 the number of unknown vapor–liquid equilibrium binary interaction parameters. They were identified here from literature data for binary systems when available or from simulated data when not. This approach was validated by comparison with available experimental data for multicomponent systems.

This modeling was done with the purpose of designing separation–purification process for valorization of the gaseous effluent of the torrefaction process for bio-sourced chemicals. Nevertheless, we are confident that this approach, developed here for a specific application, can be generic to describe other complex thermodynamic systems including reactive components.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge financial support by the French Agence Nationale de la Recherche and also the partners of the INVERTO project (ANR-12-BIME-0008-04): CEA (Grenoble, France), CIRAD (Montpellier, France) and PCAS (Longjumeau, France).

Nomenclature

Mathematical symbols

$A_{i,j}, A_{j,i}$	UNIQUAC binary interaction parameters of the components i and j (cal/mol)
F_{obj}	objective function
K	chemical reaction equilibrium constant
n	degree of polymerization
n_C	number of components
n_{exp}	number of experimental data point
P	pressure of the system
p_i^S	equilibrium vapor pressure of pure component i
q_i	Van der Waals area parameter of the component i
r_i	Van der Waals volume parameter of the component i
T	temperature of the system (K)
T_{ref}	temperature at the reference state: $T_{ref} = 298.15\text{K}$
T_{ref}	$T_{ref} = 298.15^\circ\text{C}$

x_i	liquid molar fraction of the component i
y_i	vapor molar fraction of the component i
Z	lattice coordination number set equal to 10

Components

A_i	carboxylic acid
A_{i2}	carboxylic acid dimer
FA	Formaldehyde
Fu	Furfural
$FuAl$	Furfuryl Alcohol
HF	hemiformal
HF_n	poly(oxymethylene) hemiformal
ME	methanol
MG	methylene glycol
MG_n	poly(oxymethylene) glycol
W	water

Greek symbols

γ_i	activity coefficient of the component i
ϕ_i	UNIQUAC volume fraction of the component i
$\phi_i^{V,S}$	vapor fugacity coefficient of pure constituent i at saturation pressure
ϕ_i^Y	vapor fugacity coefficient of constituent i in the mixture
$\tau_{i,j}, \tau_{j,i}$	binary interaction characteristic energy parameters of the components i and j
θ_i	UNIQUAC area fraction of the component i

Subscripts

$calc$	calculated
exp	experimental
i, j, k	index of the components
l	index of the experimental points
ref	reference state

Superscripts

$bubble$	bubble point
C	combinatorial term
dew	dew point
R	residual term
S	saturation point

References

- [1] M.J. Prins, K.J. Ptasinski, F.J. Janssen, Torrefaction of wood: part 2. analysis of products, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 77 (1) (2006) 35–40, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2006.01.001>. URL, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237006000167>.
- [2] T. Nocquet, C. Dupont, J.-M. Commandre, M. Grateau, S. Thiery, S. Salvador, Volatile species release during torrefaction of wood and its macromolecular constituents: part 1 experimental study, *Energy* 72 (2014) 180–187, <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2014.02.061>. URL, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544214001959>.
- [3] T. Nocquet, C. Dupont, J.-M. Commandre, M. Grateau, S. Thiery, S. Salvador, Volatile species release during torrefaction of biomass and its macromolecular constituents: part 2 modeling study, *Energy* 72 (2014) 188–194, <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2014.05.023>. URL, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544214005726>.
- [4] K. Svoboda, M. Pohorely, M. Hartman, J. Martinec, Pretreatment and feeding of biomass for pressurized entrained flow gasification, *Fuel Process. Technol.* 90 (5) (2009) 629–635, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.12.005>. URL, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382008003287>.
- [5] K.J. Ptasinski, M.J. Prins, A. Pierik, Exergetic evaluation of biomass gasification, *Energy* 32 (4) (2007) 568–574, <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2006.06.024>. URL, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544206001836>.
- [6] J. Shankar Tumuluru, S. Sokhansanj, J.R. Hess, C.T. Wright, R.D. Boardman, Review: a review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications, *Ind. Biotechnol.* 7 (2011) 384–401, <http://dx.doi.org/10.1089/ind.2011.7.384>. URL, <http://online.liebertpub.com/doi/abs/10.1089/ind.2011.7.384>.
- [7] M.J. Prins, K.J. Ptasinski, F.J. Janssen, More efficient biomass gasification via

- torrefaction, *Energy* 31 (15) (2006) 3458–3470, <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2006.03.008>. URL, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036054420600065X>.
- [8] E.M. Fisher, C. Dupont, L.I. Darvell, J.M. Commandre, A. Saddawi, J.M. Jones, M. Grateau, T. Nocquet, S. Salvador, Combustion and gasification characteristics of chars from raw and torrefied biomass, *Bioresour. Technol.* 119 (2012) 157–165, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.109>. URL, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852412008668>.
- [9] J. Ratte, E. Fardet, D. Mateos, J.-S. Hery, Mathematical modelling of a continuous biomass torrefaction reactor: torpsyd column, *Biomass Bioenergy* 35 (8) (2011) 3481–3495, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.04.045>. URL, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953411002479>.
- [10] J.-M. Commandre, A. Leboeuf, Volatile yields and solid grindability after torrefaction of various biomass types, *Environ. Prog. Sustain. Energy*.
- [11] M. Nala, E. Auger, I. Gedik, N. Ferrando, M. Dicko, P. Paricaud, F. Volle, J.P. Passarello, J.-C. de Hemptinne, P. Tobaly, P. Stringari, C. Coquelet, D. Ramjugernath, P. Naidoo, R. Lugo, Vapor-liquid equilibrium (VLE) for the systems furanA+n-hexane and furanA+Á toluene. measurements, data treatment and modeling using molecular models, *Fluid Phase Equilibria* 337 (0) (2013) 234–245, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2012.08.005>. URL, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381212003585>.
- [12] T.M. Soria, A. Andreatta, S. Pereda, S.B. Bottini, Thermodynamic modeling of phase equilibria in biorefineries, *Fluid Phase Equilibria* 302 (1) (2011) 1–9.
- [13] M. Detcheberry, P. Destrac, X.-M. Meyer, J.-S. Condoret, Phase equilibria of aqueous solutions of formaldehyde and methanol: improved approach using uniaxial coupled to chemical equilibria, *Fluid Phase Equilibria* 392 (0) (2015) 84–94, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2015.02.011>. URL, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381215000692>.
- [14] G. Maurer, Phase equilibria in chemical reactive fluid mixtures, *Fluid Phase Equilibria* 116 (1–2) (1996) 39–51, [http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812\(95\)02870-6](http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812(95)02870-6). URL, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381295028706>.
- [15] T. Nocquet, Torrefaction du bois et de ses constituants: experiences et modelisation des rendements en matieres volatiles, 2012. URL, <http://www.theses.fr/2012INPT0159>.
- [16] W.-H. Chen, H.-C. Hsu, K.-M. Lu, W.-J. Lee, T.-C. Lin, Thermal pretreatment of wood (laun) block by torrefaction and its influence on the properties of the biomass, *Energy* 36 (5) (2011) 3012–3021, <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2011.02.045>. URL, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544211001411>.
- [17] R.B. Bates, A.F. Ghoniem, Biomass torrefaction: modeling of volatile and solid product evolution kinetics, *Bioresour. Technol.* 124 (2012) 460–469, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.07.018>. URL, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852412010656>.
- [18] J. Vidal, Thermodynamique: Application au genie chimique et a l'industrie petroliere, Publications de l'Institut franÁais du petrole, Editions Technip, 1997.
- [19] D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess gibbs energy of partly or completely miscible systems, *AIChE J.* 21 (1) (1975) 116–128, <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690210115>. URL, <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.690210115/abstract>.
- [20] M. Albert, B. Coto Garcia, C. Kuhnert, R. Peschla, G. Maurer, Vapor liquid equilibrium of aqueous solutions of formaldehyde and methanol, *AIChE J.* 46 (2000) 1676–1687, <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690460818>.
- [21] A. Fredenslund, R.L. Jones, J.M. Prausnitz, Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures, *AIChE J.* 21 (6) (1975) 1086–1099.
- [22] R. Rowley, W. Wilding, J. Oscarson, Y. Yang, N. Zundel, T. Daubert, R. Danner, Dippr data compilation of pure chemical properties, design institute for physical properties, *AIChE J.*, URL <http://www.aiche.org/dippr>.
- [23] M. Abbott, H. Van Ness, Thermodynamics of solutions containing reactive species: a guide to fundamentals and applications, *Fluid Phase Equilibria* 77 (1992) 53–119.
- [24] J. Gmehling, U. Onken, W. Arlt, P. Grenzheuser, U. Weidlich, B. Kolbe, J. Rarey, Vapor-liquid Equilibrium Data Collection Part 5: Carboxylic Acids, Anhydrides, Esters, *Chemistry Data Series, Vol. 1*, DECHEMA, 2001.
- [25] S. Miyamoto, S. Nakamura, Y. Iwai, Y. Arai, Measurement of isothermal vapor-liquid equilibria for monocarboxylic acid + monocarboxylic acid binary systems with a flow-type apparatus, *J. Chem. Eng. Data* 46 (2) (2001) 405–409, <http://dx.doi.org/10.1021/je000205n>.
- [26] A. Tamir, C. Dragoescu, A. Apelblat, J. Wisniak, Heats of vaporization and vapor-liquid equilibria in associated solutions containing formic acid, acetic acid, propionic acid and carbon tetrachloride, *Fluid Phase Equilibria* 10 (1) (1983) 9–42, [http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812\(83\)80002-8](http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812(83)80002-8). URL, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378381283800028>.
- [27] Z. Univ, S. Shihuachang, *J. Chem. Eng. (China)* 2(87).
- [28] L. Fele, V. Grilc, Separation of furfural from ternary mixtures, *J. Chem. Eng. Data* 48 (3) (2003) 564–570.
- [29] A. Rius, J. Otero, A. Macarron, Equilibres liquide-vapeur de melanges binaires donnant une reaction chimique: systemes methanol-acide acetique; ethanol-acide acetique; n-propanol-acide acetique; n-butanol-acide acetique, *Chem. Eng. Sci.* 10 (1) (1959) 105–111.
- [30] S. Amer Amezaga, J. Fernandez Biarge, *An. Quimica* 69(569).
- [31] I. Maljevska, M. Sysova, D. Vlckova, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 51 (1986) 194.
- [32] M. Kato, H. Yoshikawa, M. Yamaguchi, Vapor-liquid equilibrium measurements of three binary systems made of formic acid, acetic acid and propionic acid by the dew-bubble point temperature method, *Fluid Phase Equilibria* 54 (1990) 47–56, [http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812\(90\)85069-M](http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812(90)85069-M). URL, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037838129085069M>.
- [33] O. Mikhailova, N. Markuzin, Equilibrium of liquid-associated vapor in formic-acid acetic-acid and acetic-acid propionic-acid systems at 40-degrees-c, *Zhurnal Obshchei Khimii* 52 (10) (1982) 2164–2166.
- [34] H. Brusset, L. Kaiser, J. Hocquel, *Chim. Ind. Genie Chim.*, 99(207).
- [35] R. Gilmont, D.F. Othmer, Composition of vapors from boiling binary solutions, *Ind. Eng. Chem.* 36 (11) (1944) 1061–1064.
- [36] T. Ito, F. Yoshida, Vapor liquid equilibria of water lower fatty acid systems: water formic acid, water acetic acid and water propionic acid, *J. Chem. Eng. Data* 8 (1963) 315–320, <http://dx.doi.org/10.1021/je00018a012>.
- [37] Y.A. Tsirlin, *Sb. Tr. Vnii Gidroliza Rastit. N. Mater.* 18 (1969) 190.
- [38] M.G. Myles, R. Wingard, Calculating activity coefficients, *Ind. Eng. Chem.* 53 (3) (1961) 219–222.
- [39] K. Andreev, Y. A. Tsirlin, *Zhurnal Obshchei Khimii* 27(402).
- [40] X. Ni, Z. Wang, *J. Chem. Eng. (China)* 3(50).
- [41] M.S. Sunder, D. Prasad, Phase equilibria of water + furfural and dichloromethane+ n-hexane, *J. Chem. Eng. Data* 48 (2) (2003) 221–223.
- [42] A. Roldyrev, V. Komarov, V. Krichevstov, *Zhurnal Obshchei Khimii* 46(2338).
- [43] V. Vasileva, S. Fedotova, Y. Tsirlin, *Sb. Tr. Vnii Gidroliza Rastit.* 93.
- [44] A. Apelblat, F. Kohler, Excess gibbs energy of methanol+ propionic acid and of methanol+ butyric acid, *J. Chem. Thermodyn.* 8 (8) (1976) 749–756.
- [45] K. Kojima, K. Tochigi, H. Seki, K. Watase, *Kagaku Kogaku* 32(149).
- [46] V. Olevisky, I. Golubev, *Tr. Giap. Vyp.* 6(45).
- [47] M. Albert, I. Hahnenstein, H. Hasse, G. Maurer, Vapor liquid equilibrium of formaldehyde mixtures: new data and model revision, *AIChE J.* 42 (1996) 1741–1752, <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690420625>.
- [48] M. Albert, B.C. Garcia, C. Kreiter, G. Maurer, Vapor liquid and chemical equilibria of formaldehyde water mixtures, *AIChE J.* 45 (1999) 2024–2033.
- [49] I. Hahnenstein, M. Albert, H. Hasse, C.G. Kreiter, G. Maurer, Nmr spectroscopic and densimetric study of reaction kinetics of formaldehyde polymer formation in water, deuterium oxide, and methanol, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (2) (1995) 440–450, <http://dx.doi.org/10.1021/ie00041a003>.
- [50] J. Winkelman, O. Voorwinde, M. Otten, A. Beenackers, L. Janssen, Kinetics and chemical equilibrium of the hydration of formaldehyde, *Chem. Eng. Sci.* 57 (19) (2002) 4067–4076.
- [51] M. Albert, B.C. Garcia, C. Kreiter, G. Maurer, Vapor liquid and chemical equilibria of formaldehyde water mixtures, *AIChE J.* 45 (9) (1999) 2024–2033.
- [52] H. Sawistowski, P.A. Pilavakis, Vapor-liquid equilibrium with association in both phases. multicomponent systems containing acetic acid, *J. Chem. Eng. Data* 27 (1) (1982) 64–71.
- [53] V. Aristovich, A. Levin, A. Morachevsky, *Tr. Vses. Nauch. Issled. Inst. Neft. Protssessov* 84(5).
- [54] T. Kushner, G. Tatsievskaya, V. Irzun, *Russ. J. Phys. Chem. A* 40(3010).
- [55] J. Conti, D. Othmer, R. Gilmont, Composition of vapors from boiling binary solutions. systems containing formic acid, acetic acid, water, and chloroform, *J. Chem. Eng. Data* 5 (3) (1960) 301–307.
- [56] K. Andreev, Y. Tsirlin, *Zh. Prikl. Khim.* 27(402).

Chapitre 3

Extraction des composés cibles par
solvant : Sélection du solvant et
thermodynamique avec les condensats
de torréfaction

Introduction

L'étude thermodynamique du milieu modèle est une méthode rigoureuse pour la compréhension de son comportement, tout particulièrement dans le contexte de la conception de son procédé de valorisation chimique. Le modèle présenté dans le chapitre précédent a pour finalité la simulation d'opérations unitaires thermiques telles que les condensations réactives et les colonnes de distillation réactive où les équilibres liquide-vapeur réactifs interviendront.

L'extraction liquide-liquide fait partie des opérations unitaires sélectionnées pour le procédé de valorisation des composés cibles. Le potentiel de cette opération est démontré par les études d'extraction proposées dans la littérature pour le traitement d'huiles de pyrolyse [27]. Une méthode a été mise en place pour déterminer les solvants au meilleur potentiel pour extraire les composés cibles. Pour cela, des critères physico-chimiques et des critères basés sur des considérations procédé ont été définis et appliqués aux solvants candidats afin de mettre en avant le (ou les) solvant(s) respectant le plus de critères. Une étude expérimentale des performances d'extraction du solvant candidat a permis de valider le choix du solvant.

Enfin, une étape importante pour la simulation du procédé de valorisation des composés cibles est la modélisation thermodynamique des équilibres entre le solvant et les condensats de torréfaction. Pour cela, les équilibres liquide - liquide et les équilibres liquide - vapeur entre les condensats de torréfaction et le solvant d'extraction ont été modélisés. L'approche hétérogène développée dans le chapitre 2 pour les équilibres liquide - vapeur réactifs des condensats de torréfaction est appliquée pour les équilibres entre les condensats et le solvant d'extraction.

3.1 Méthodologie de sélection d'un solvant d'extraction

3.1.1 Définition d'un produit vert et d'un produit biosourcé

Les coproduits de torréfaction sont obtenus à partir de matière végétale ils sont donc biosourcés, ce qui peut être un avantage non négligeable en terme de valeur commerciale des produits. Il est donc important de conserver ce caractère lors du procédé de séparation. La question est de connaître exactement les conditions requises pour considérer un produit comme biosourcé. Il règne aujourd'hui un certain flou autour de la définition des produits verts, biosourcés, biosolvants qui constitue une des difficultés pour concevoir des procédés innovants et respectueux des nouvelles exigences environnementales.

Concernant les produits biosourcés, l'ADEME propose la définition suivante : une molécule biosourcée est une molécule dont au moins 50% des atomes proviennent de matière naturelle (végétale ou animale). Cela signifie qu'en absence de réaction chimique, les composés cibles restent des produits biosourcés selon cette définition.

Un grand engouement apparaît aujourd'hui pour les solvants verts. De nouveau, il n'existe pas de définition claire de ce qu'est un solvant vert. Souvent, vert signifie simplement non toxique. Si on se contente de cette définition, il n'y a pas plus vert que l'eau ! Mais un problème majeur est qu'il n'y a pas plus difficile que de séparer des composés dilués dans l'eau. Du fait de sa chaleur de vaporisation élevée, il est connu qu'évaporer ou distiller un mélange contenant beaucoup d'eau est très consommateur en énergie. D'un point de vue énergétique, l'eau est souvent l'un des pires solvants possible dans un procédé de valorisation chimique.

Plutôt que de se limiter au solvant, il est plus intéressant de regarder son effet sur le procédé dans sa globalité. Voici une définition complète d'un solvant dans le contexte d'un procédé vert proposée par P. Jessop, professeur à la Queen's University de Kingston (Ontario, Canada) : *The greenest solvent - including the manufacture and the disposal of the solvent - is the one which make your process the greenest.*

CHAPITRE 3. SÉLECTION DE SOLVANT D'EXTRACTION ET THERMODYNAMIQUE

Pour qu'un solvant soit considéré comme vert, il doit rendre le procédé « plus vert » tout en considérant sa fabrication, son utilisation et son retraitement. Cela signifie que plusieurs degrés sont pris en compte dans cette définition :

1. la fabrication du solvant ne doit pas être polluante, ou énergivore.
2. l'utilisation du solvant dans le procédé doit apporter un gain substantiel à ce dernier, rendre le procédé moins énergivore et plus sûr.
3. le solvant doit pouvoir être recyclé et son retraitement être le moins polluant possible.

Dans notre cas, nous considérerons l'utilisation et le recyclage du solvant comme critères pour avoir un solvant vert et un procédé vert.

3.1.2 Critères de sélection d'un solvant d'extraction

Pour sélectionner le solvant qui nous permettra d'obtenir le procédé le plus vert possible, nous considérerons deux types de critères : les critères physico-chimiques, et les critères « procédés » définis dans les tableaux 3.1.1 et 3.1.3.

TABLE 3.1.1: Critères physico-chimiques d'un bon solvant.

Critères physico-chimiques	Valeurs
Immiscibilité dans l'eau	oui
Hydrosolubilité	< 200 g/L
Viscosité	< 5 cP
Tension interfaciale	Entre 5 et 25 mN/m
Température d'ébullition	> 60°C Volatilité relative élevée avec les composés cibles
Toxicité	Éviter les catégories GHS05, GHS06, GHS08 et GHS09
COV	À éviter

Les critères physico-chimiques regroupent plusieurs propriétés nécessaires pour être un bon solvant [28] (cf. tableau 3.1.1). Bien entendu, il faut que le solvant soit immiscible avec l'eau puisque les condensats sont une phase aqueuse. L'hydrosolubilité est un critère important pour limiter la quantité de solvant entraînée dans le résidu aqueux. Une tension interfaciale élevée favorisera la coalescence des émulsions, mais elle aura aussi tendance à limiter la dispersion d'une phase dans l'autre. Pour bénéficier des deux effets, la tension interfaciale est choisie entre 5 et 25 mN/m. La viscosité doit être la plus faible possible pour faciliter le stockage et la manipulation des produits. Le solvant doit être chimiquement stable et inerte avec les composés organiques extraits.

Pour favoriser le recyclage et la régénération du solvant par distillation, il faut que les mélanges « solvant - composés extraits » présentent une volatilité relative élevée. Ceci permet de limiter le coût énergétique de la régénération du solvant. Le coût énergétique est d'autant plus faible si les composés extraits (à concentrations les plus faibles) sont les plus volatils. Sinon, il faut que la chaleur latente de vaporisation du solvant soit la plus faible possible. De plus, il est préférable d'éviter les solvants

formant des azéotropes avec les composés extraits.

Enfin, la sécurité du procédé est un critère primordial pour la sélection du solvant. Nous apporterons une attention particulière aux catégories de risques des solvants et aux composés organiques volatils. Les catégories de risques et dangers des solvants sont rappelées dans le tableau 3.1.2.

Dans notre cas, nous décidons de bannir les solvants présentant les consignes de sécurité GHS05, GHS06, GHS08 et GHS09. Les produits corrosifs sont déconseillés en conception de procédé car ils entraînent généralement un surcoût en matériaux. L'utilisation des composés les plus toxiques (catégorie 1), des composés mutagènes, cancérogènes et reprotoxiques (CMR) et des composés dangereux pour l'environnement est en désaccord avec la conception d'un procédé vert.

Les composés de catégorie GHS02 et GHS07 sont admis comme solvants candidats. Le cas échéant, le nombre de candidats devient quasiment nul.

On définit comme composés organiques volatils (COV) toute substance organique, à l'exclusion du méthane, contenant du carbone et de l'hydrogène, ce dernier étant parfois substitué par un atome de chlore, de fluor, de soufre ou de phosphore. La Directive 1999/13/CE (Directive Solvants) définit plus précisément un COV comme tout composé organique dont la pression de vapeur saturante est supérieure ou égale à 10 Pa à 20°C.

Nous tenterons d'éviter l'utilisation de composés organiques volatils (COV), ce qui n'est pas simple car la grande majorité des solvants en sont. Pour moduler ce critère, nous nous imposerons de ne pas choisir un solvant avec une température d'ébullition inférieure à 60°C.

3.1. MÉTHODOLOGIE DE SÉLECTION D'UN SOLVANT D'EXTRACTION

TABLE 3.1.2: Catégories des risques et dangers des solvants.

Consignes de sécurité	Définitions
GHS02 	Liquides inflammables Catégories 1, 2 et 3
GHS05 	Substances corrosives contre les métaux Catégorie 1 Substances corrosives contre la peau Catégories 1A, 1B, et 1C
GHS06 	Toxicité accrue (orale, dermale, inhalation) Catégories 1, 2 et 3
GHS07 	Toxicité accrue (orale, dermale, inhalation) Catégorie 4 Irritation de la peau Catégorie 2 Irritation des yeux Catégorie 2 Toxicité pour les organes (exposition simple) Catégorie 3
GHS08 	Problèmes respiratoires Catégorie 1 Mutagénicité des cellules souches Catégories 1A, 1B et 2 Cancérogénicité Catégories 1A, 1B et 2 Reprotoxicité Catégories 1A, 1B et 2 Toxicité pour les organes (exposition simple) Catégories 1 et 2 Toxicité pour les organes (exposition répétée) Catégories 1 et 2
GHS09 	Dangereux pour l'environnement aquatique : Toxicité accrue de catégorie 1 et risque chronique de catégories 1 et 2

CHAPITRE 3. SÉLECTION DE SOLVANT D'EXTRACTION ET THERMODYNAMIQUE

Les critères procédés ont pour objectif de quantifier les performances des solvants candidats dans le contexte de la séparation. Les critères calculés sont des critères classiques de l'extraction [28] :

– **la sélectivité**

L'efficacité d'un solvant pour séparer une solution de A et B est mesurée en comparant le ratio des compositions massiques de A et de B dans l'extrait (E), au même ratio dans le raffinat (R) à l'équilibre : $\beta = \frac{(fraction\ A\ dans\ E)/(fraction\ B\ dans\ E)}{(fraction\ A\ dans\ R)/(fraction\ B\ dans\ R)} = \frac{x_A^E/x_B^E}{x_A^R/x_B^R}$

La sélectivité est analogue à la volatilité relative en distillation. Si la sélectivité est inférieure ou égale à 1, la séparation est impossible.

– **le coefficient de distribution**

Il s'agit du rapport de la concentration totale du soluté A dans l'extrait (E) à sa concentration totale dans l'autre phase (R) : $m = \frac{concentration\ A\ dans\ E}{concentration\ A\ dans\ R} = \frac{C_A^E}{C_A^R}$

Le coefficient de distribution est représentatif de la capacité d'extraction du solvant. C'est un paramètre expérimental caractérisant l'état de l'extraction à un instant donné, cet état n'étant pas obligatoirement à l'équilibre. Plus le coefficient de distribution est grand, plus l'extraction du soluté est favorable et la quantité de solvant nécessaire pour l'extraction faible.

– **la perte de solvant**

Elle est définie comme la quantité de solvant dans le résidu aqueux. L'objectif est que la perte de solvant soit la plus faible possible.

Le solvant au meilleur potentiel aura les coefficients de distribution et la sélectivité du solvant les plus élevés possible et la perte de solvant la plus faible possible (cf. tableau 3.1.3).

TABLE 3.1.3: Critères procédé d'un bon solvant d'extraction.

Critères procédés	Valeurs
Coefficient de distribution	> 1
Sélectivité du solvant	> 1
Perte de solvant	faible

Dans un premier temps, une étude bibliographique regroupe les solvants candi-

3.1. MÉTHODOLOGIE DE SÉLECTION D'UN SOLVANT D'EXTRACTION

dates pour l'extraction des composés cibles et leurs propriétés physico-chimiques. Les critères physico-chimiques permettent d'effectuer une première sélection de solvants potentiels pour le procédé. Ensuite, la comparaison des critères procédés conduira au solvant présentant le meilleur potentiel pour la conception du procédé de séparation.

3.2 Solvant pour l'extraction des composés cibles des coproduits de torréfaction

3.2.1 Sélection des solvants candidats basée sur les critères physico-chimiques

3.2.1.1 Synthèse bibliographique des solvants candidats

Dans le cadre de cette étude nous nous sommes intéressés aux solvants classiques de l'industrie chimique comme les hydrocarbures, les cétones, et les alcools mais aussi aux solvants présentant un potentiel « vert » : les acides, les acétates, les éthers, les esters et les aldéhydes. Les propriétés physiques de 70 solvants ont été recensées et comparées (cf. Annexe 3.1). Les données ont été collectées grâce aux fiches de sécurité et aux bases de données DIPPR, de la Commission de la Santé et de la Sécurité du Travail (CSST) et de l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS). Grâce aux critères fixés précédemment la liste des solvants candidats s'est limitée à 25 solvants répondant aux propriétés physiques que nous avons définies comme nécessaires à un bon solvant :

1-butanol	2-butanol	alcool coniférylique	alcool isoamylique	stéarate de méthyle
MIBK	adipate de diéthyle	adipate de diisobutyle	adipate de diméthyle	carbonate de diméthyle
glutarate de diméthyle	diméthyl isosorbide	acétate de n-butyle	lactate de butyle	acétate d'isoamyle
laurate de butyle	acétate d'éthyle	laurate d'éthyle	linoléate d'éthyle	acétate d'isobutyle
myristate d'éthyle	palmitate d'éthyle	stéarate d'éthyle	palmitate de méthyle	acétate de n-propyle

Il apparait que les esters et diesters présentent des propriétés physiques prometteuses pour l'extraction liquide-liquide. Cependant, l'immiscibilité des solvants dans

3.2. SOLVANT POUR L'EXTRACTION DES COMPOSÉS CIBLES DES COPRODUITS DE TORRÉFACTION

l'eau n'assure pas qu'ils le soient aussi avec les condensats de torréfaction. Les condensats contiennent une part non négligeable de composés organiques qui modifient leur solubilité et dont nous n'avons aucune connaissance.

De ce fait, nous avons décidé de comparer expérimentalement les propriétés des solvants et des condensats de torréfaction à l'aide de la méthode dite des Sphères de Hansen. Les avantages de cette méthode est le nombre limité d'expériences nécessaires et aucune méthode analytique n'est requise.

3.2.1.2 Étude de l'affinité des solvants d'extraction et des condensats de torréfaction à l'aide de la méthode des sphères de Hansen

Les Sphères de Hansen La théorie de Hansen [29] propose une méthode pour déterminer la miscibilité d'un composé dans un autre. Elle s'appuie sur l'hypothèse que deux liquides présentant des paramètres de solubilité proches sont miscibles. Cette théorie repose également sur le fait que l'énergie de vaporisation est une mesure directe de l'énergie totale de cohésion maintenant les molécules les unes aux autres.

Pour illustrer ce propos, rappelons qu'évaporer et condenser un solvant pur met en jeu la même quantité d'énergie. Supposons que l'on évapore un volume V d'un solvant A et que l'on condense ensuite le même volume V d'un solvant B. Si les deux solvants ont des propriétés proches alors le coût énergétique de cette opération est minimal et les solvants sont miscibles. Autrement dit, la théorie de Hansen est une parfaite illustration de l'expression « qui se ressemble s'assemble ».

L'énergie totale de cohésion E des molécules est directement reliée à l'enthalpie de vaporisation H_V :

$$E = H_V - RT \quad (3.2.1)$$

Pour pouvoir comparer les solvants, il est nécessaire de définir l'énergie totale de cohésion des molécules. Trois types de force interviennent pour la cohésion des molécules en solution, définies comme suit :

- E_D : les forces de dispersion atomique

- E_P : les forces de type dipôle permanent - dipôle permanent
- E_H : les liaisons hydrogène

L'énergie totale de cohésion correspond à la somme de ces trois termes. Pour normaliser cette expression, il est plus utile d'utiliser la densité d'énergie de cohésion à l'aide du volume molaire V :

$$\frac{E}{V} = \frac{E_D}{V} + \frac{E_P}{V} + \frac{E_H}{V} \quad (3.2.2)$$

Enfin, il est d'usage de définir les paramètres de solubilité comme la racine de la densité de l'énergie totale de cohésion :

$$\delta^2 = \frac{E}{V} = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (3.2.3)$$

δ_D , δ_P et δ_H sont appelés les coefficients de solubilité de Hansen. A partir de ces coefficients, il est possible de déterminer la distance Ra entre les paramètres de solubilités de deux solvants (solvant 1 = référence) :

$$Ra^2 = 4(\delta_{D_2} - \delta_{D_1})^2 + (\delta_{P_2} - \delta_{P_1})^2 + (\delta_{H_2} - \delta_{H_1})^2 \quad (3.2.4)$$

Grâce à cette définition, les solvants de même affinité appartiennent à une sphère. La figure 3.2.1 montre un exemple de sphère de Hansen. Pour quantifier l'affinité des solvants, le nombre RED est défini :

$$RED = \frac{Ra}{R_0} \quad (3.2.5)$$

Avec R_0 le rayon de solubilité du solvant de référence, représenté en vert sur la figure 3.2.1. Ce rayon doit être déterminé expérimentalement.

Si $RED < 1$ alors le solvant 1 et le solvant 2 sont miscibles. Par exemple sur la figure 3.2.1 les points bleus représentent les solvants miscibles au solvant de référence. Au contraire, si $RED > 1$ alors les solvants 1 et 2 sont immiscibles. Il s'agit des points rouges de la figure 3.2.1. Plus RED est grand et plus l'affinité entre les deux solvants diminue.

3.2. SOLVANT POUR L'EXTRACTION DES COMPOSÉS CIBLES DES COPRODUITS DE TORRÉFACTION

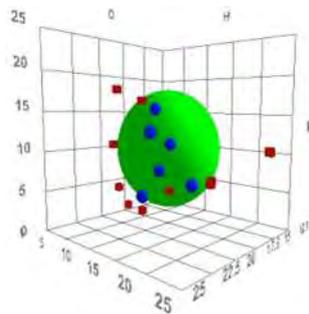


FIGURE 3.2.1: Exemple de sphère de Hansen obtenue à l'aide du logiciel commercial HSPIP.

Dans le cadre de notre étude, nous nous intéressons aux solvants immiscibles dans les condensats de torréfaction mais présentant une forte affinité afin que les solutés soient extraits dans le solvant. Ainsi, nous recherchons les solvants pour lesquels $RED > 1$, tout en restant relativement proche de 1.

Expériences de solubilité La première étape consiste à déterminer les paramètres de Hansen et le rayon de la sphère de solubilité des condensats de torréfaction. Pour cela, des expériences de solubilité des condensats de torréfaction ont été menées en collaboration avec S. Thiebaud Roux, professeur au Laboratoire de Chimie Agro-industrielle de Toulouse (LCA). Deux lots de condensats de torréfaction de compositions différentes produits par le CIRAD à l'aide du pilote industriel VIBRATO ont été utilisés. Les résultats de solubilité obtenus sont similaires. Les variations de composition n'ont pas influé sur l'affinité des condensats pour les différents solvants.

La miscibilité des condensats a été testée dans un grand nombre de solvants dont les paramètres de Hansen sont connus et recouvrent une grande plage en terme de force polaire, de force de dispersion et de liaison hydrogène. La liste des solvants utilisés pour ces expériences est confidentielle et propriété du LCA et ne sera pas présentée dans ce manuscrit.

Un des avantages de ces expériences est l'observation du type d'interfaces obtenues en cas d'immiscibilité : si des émulsions apparaissent ou des volumes d'excès importants. De plus, les condensats de torréfaction sont très foncés et les solvants sont souvent incolores. Grâce à ces expériences on a une première idée « visuelle » de



FIGURE 3.2.2: Expériences de miscibilité des condensats de torréfaction dans différents solvants.

la migration des composés organiques vers les solvants.

Calcul de la sphère de Hansen des condensats de torréfaction Les paramètres de solubilité de Hansen δ_D , δ_P , δ_H et le rayon de solubilité R_0 des condensats de torréfaction sont ensuite calculés à l'aide du logiciel commercial HSPIP. Des algorithmes génétiques sont utilisés pour résoudre ce problème, les résultats sont présentés dans le tableau 3.2.1.

TABLE 3.2.1: Paramètres de solubilité et rayon de solubilité expérimentaux des condensats de torréfaction.

Cible	δ_D	δ_P	δ_H	R_0
Condensats	19	15,8	16,22	11,2

Une limitation de cette méthode est que les résultats diffèrent en fonction de l'initialisation et du nombre de points pris en compte dans la résolution du problème. De plus, il est courant que des solvants se retrouvent « mal placés » par rapport à la sphère : des solvants miscibles se retrouvent hors de la sphère et inversement. Dans ce cas, la seule solution est de tester de nouveaux solvants aux paramètres de solubilité correspondant à la zone d'erreur de la sphère cible. Dans notre cas, seul 1 solvant sur 40 testés expérimentalement se retrouve hors de la sphère alors qu'il devrait être dedans, ce qui est un résultat satisfaisant.

Comparaison des différents solvants candidats et des condensats de torréfaction Les distances entre les condensats de torréfaction et les solvants candidats

3.2. SOLVANT POUR L'EXTRACTION DES COMPOSÉS CIBLES DES COPRODUITS DE TORRÉFACTION

sont calculées pour déterminer l'affinité des solvants pour les condensats de torréfaction. Il apparaît que les solvants présentés dans le tableau 3.2.2 présentent tous un nombre RED proche de 1, donc ils ont une forte affinité pour les condensats. En comparaison, un solvant aux propriétés très éloignées des condensats de torréfaction aurait un nombre $RED > 5$.

L'alcool coniférylique est immiscible avec les condensats de torréfaction, mais il se retrouve à l'intérieur de la sphère de solubilité. Cela montre qu'il s'agit bien d'une méthode qualitative et parfois imparfaite, qui montre une tendance générale. Cette méthode reste très utile quand on souhaite comparer un grand nombre de molécules et que l'on dispose de peu de renseignements expérimentaux comme dans notre cas.

TABLE 3.2.2: Résultats de la comparaison entre les solvants et la cible avec HSPIP.

Solvant	δ_D	δ_P	δ_H	Ra	RED
Alcool coniférylique	19	7	16,3	8,8	0,79
1-Butanol	16	5,7	15,8	11,76	1,05
Carbonate de diméthyle	15,5	8,6	9,7	11,97	1,07
2-Butanol	15,8	5,7	14,5	12,08	1,08
Isosorbide de diméthyle	17,6	7,1	7,5	12,63	1,13
Alcool isoamylique	15,8	5,2	13,3	12,72	1,14
Glutarate de diméthyle	16,1	7,7	8,3	12,73	1,14
Lactate de butyle	15,8	6,5	10,2	12,79	1,14
Adipate de diméthyle	16,3	6,8	8,5	13,03	1,16
Adipate de diéthyle	16,4	6,2	7,5	13,97	1,25
Acétate d'éthyle	15,8	5,3	7,2	15,25	1,36
Acétate de n-propyle	15,3	4,3	7,6	16,17	1,44
Acétate de n-butyle	15,8	3,7	6,3	16,9	1,51
MIBK	15,3	6,1	4,1	17,2	1,54
Adipate de diisobutyle	16,7	2,5	6,2	17,28	1,54
Acétate d'isoamyle	15,3	3,1	7	17,35	1,55
Acétate d'isobutyle	15,1	3,7	6,3	17,48	1,56
Palmitate d'isopropyle	16,2	3,9	3,7	18,16	1,62
Laurate d'éthyle	16	3,1	3,5	18,95	1,69
Linoléate d'éthyle	16,5	2,3	3,4	19,28	1,72
Laurate de butyle	16,1	2,6	3,2	19,43	1,73
Myristate d'éthyle	16	2,5	3,2	19,56	1,75
Palmitate de méthyle	16	2,6	2,9	19,69	1,76
Stéarate de méthyle	16,1	2,3	3	19,77	1,77
Stéarate d'éthyle	16,1	2,2	2,7	20,03	1,79

A priori, les candidats ressortant de cette étude sont le carbonate de diméthyle, le 1-butanol et le 2-butanol. Le calcul des critères procédé permettra de confirmer ou non cette tendance.

3.2.2 Sélection des solvants candidats basée sur les critères procédés

3.2.2.1 Méthode de calcul des critères procédés

Les critères procédés présentés dans la section 3.1.2 sont classiquement définis comme suit [28] :

- la sélectivité : $\beta = \frac{(\text{fraction } A \text{ dans } E)/(\text{fraction } B \text{ dans } E)}{(\text{fraction } A \text{ dans } R)/(\text{fraction } B \text{ dans } R)} = \frac{x_A^E/x_B^E}{x_A^R/x_B^R}$
- le coefficient de distribution : $m = \frac{\text{concentration } A \text{ dans } E}{\text{concentration } A \text{ dans } R} = \frac{C_A^E}{C_A^R}$

Les fractions des composés sont massiques. Les symboles sont explicités dans la nomenclature en fin de manuscrit.

Le travail actuel est une recherche préliminaire, qui doit être rapide et pour laquelle il n'est pas nécessaire d'avoir un modèle complet et validé sur des données expérimentales. Nous avons choisi d'utiliser le programme ECOFAS développé par J. Scilipoti et al. [30]. L'objectif originel du programme ECOFAS est la conception moléculaire assistée par ordinateur (connue sous le nom de Computer Aided Molecular Design). Il propose des structures moléculaires de solvants à partir des propriétés des solutés à extraire et de plusieurs critères fixés par l'utilisateur (critères procédés, toxicité, etc...).

Dans notre cas, nous n'avons pas réalisé de conception de solvant, nous avons préféré nous restreindre aux solvants déjà existants et l'utiliser pour calculer les critères procédés de nos solvants candidats comme défini dans le programme ECOFAS :

- Coefficient de distribution : $m_A = \frac{\gamma_{A,W}^\infty}{\gamma_{A,S}^\infty} \cdot \frac{M_W}{M_S}$
- Sélectivité du solvant : $\beta = \frac{\gamma_{W,S}^\infty}{\gamma_{A,S}^\infty} \cdot \frac{M_A}{M_W}$
- Perte de solvant : $Sl = \frac{1}{\gamma_{S,W}^\infty} \cdot \frac{M_S}{M_W}$
- Pouvoir du solvant : $Sp = \frac{1}{\gamma_{A,S}^\infty} \cdot \frac{M_A}{M_S}$

3.2. SOLVANT POUR L'EXTRACTION DES COMPOSÉS CIBLES DES COPRODUITS DE TORRÉFACTION

Les critères procédés sont basés sur le calcul des coefficients d'activité des constituants à dilution infinie. ECOFAS les calcule à l'aide de la méthode prédictive A-UNIFAC de Mengarelli et al. [31]. Les auteurs ont introduit un terme associatif dans le modèle UNIFAC en complément des termes combinatoire et résiduel :

$$\ln \gamma = \ln \gamma^{comb} + \ln \gamma^{res} + \ln \gamma^{assoc} \quad (3.2.6)$$

Le calcul du terme associatif γ^{assoc} est basé sur la théorie statistique d'association des fluides (SAFT) [32, 33, 34, 35] et sur l'approche de contribution de groupes proposée par Zabaloy et al. [36] et Gros et al. [37] pour l'équation d'état associative GCA-EOS. La méthode de calcul du terme associatif du modèle A-UNIFAC est présentée dans l'annexe 3.2.

Les critères procédés sont calculés à partir des coefficients d'activité des composés à dilution infinie, ce qui est une hypothèse assez forte. Cette méthode fournit des ordres de grandeurs pour les critères procédé : il est surtout intéressant de comparer les résultats entre les différents solvants.

3.2.2.2 Résultats

La figure 3.2.3 illustre les coefficients de distribution (a), les sélectivités (b) et les pouvoirs (c) de trois solvants présentant de bons résultats : le carbonate de diméthyle, l'acétate d'éthyle et l'acétate d'isoamyle. Les ordres de grandeurs des pertes de solvant sont :

- carbonate de diméthyle : $Sl \gg 1$
- acétate d'isoamyle : $Sl \approx 1$
- acétate d'éthyle : $Sl \approx 1$

Pour limiter le retraitement du raffinat aqueux, il est préférable de choisir un solvant avec une faible perte de solvant. Le carbonate de diméthyle a un désavantage majeur avec une perte de solvant élevée.

Les coefficients de distribution ont été calculés pour les composés suivant : le glycolaldéhyde, l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide formique, l'acétol, le mé-

thanol, l'alcool furfurylique, et le furfural. Le formaldéhyde et ses dérivés n'ont pas été pris en compte dans cette étude préliminaire du fait de leur réactivité.

La figure 3.2.3 (a) montre que, pour les trois solvants candidats, les coefficients de distribution de deux des composés cibles sont très bons ($m \gg 1$) : l'eugénol et le furfural. Dans le cas du glycolaldéhyde et de l'acide acétique, les coefficients de distribution sont inférieurs à 1, ce qui n'est a priori pas très favorable. Cet inconvénient peut être facilement compensé dans les colonnes d'extraction en utilisant plusieurs étages d'extraction.

Concernant la sélectivité du solvant, on remarque que les performances du carbonate de diméthyle sont très inférieures à celles d'acétate d'isoamyle et de l'acétate d'éthyle (cf. figure 3.2.3 (b)). De ce fait, le carbonate de diméthyle ne sera pas sélectionné comme solvant d'extraction dans la conception du procédé de séparation. En comparant le pouvoir solvant de l'acétate d'isoamyle et de l'acétate d'éthyle (cf. figure 3.2.3 (c)), on observe que l'acétate d'éthyle et l'acétate d'isoamyle ont des performances très semblables.

L'acétate d'éthyle est un solvant très utilisé et maîtrisé de l'industrie chimique et de nombreuses données expérimentales sont disponibles dans la littérature sur son comportement à l'équilibre liquide-liquide et à l'équilibre liquide-vapeur avec les composés cibles. De ce fait, nous avons choisi de privilégier l'acétate d'éthyle comme solvant d'extraction dans la conception du procédé de séparation.

3.2. SOLVANT POUR L'EXTRACTION DES COMPOSÉS CIBLES DES COPRODUITS DE TORRÉFACTION

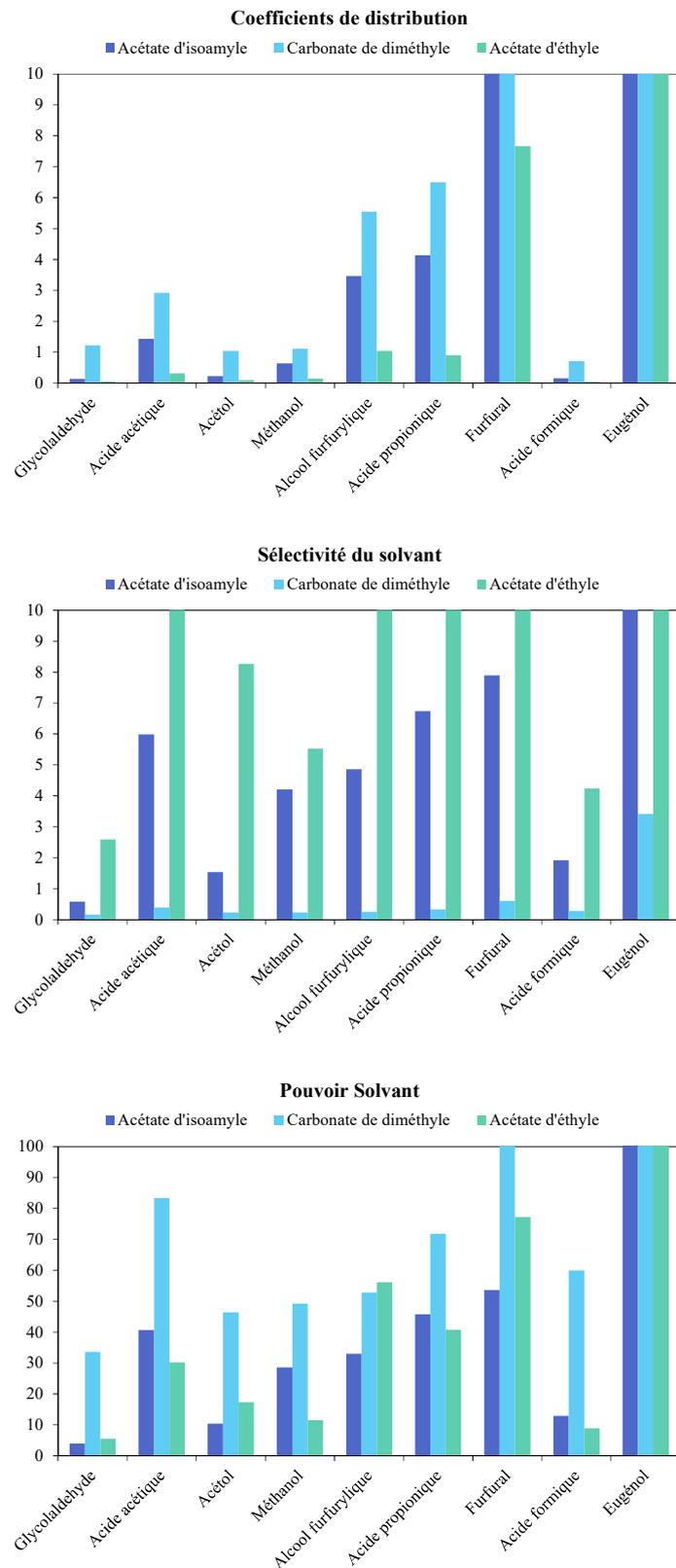


FIGURE 3.2.3: Critères procédé des composés dans l'acétate d'éthyle, le diméthyl carbonate et l'isoamyl acétate.

3.2.3 Validation expérimentale des performances de l'acétate d'éthyle

Pour vérifier le potentiel de l'acétate d'éthyle comme solvant d'extraction, des expériences d'extraction à l'échelle laboratoire ont été réalisées sur les composés cibles du milieu modèle. Un milieu modèle synthétique représentatif des condensats de torréfaction a été mis en contact avec de l'acétate d'éthyle dans des ampoules à décanter, comme le montre la figure 3.2.4. Le milieu synthétique est composé d'eau, d'acide acétique, d'acide propionique, d'acétol, de furfural, d'alcool furfurylique et d'eugénol. Les expériences d'extraction ont été réalisées à température ambiante (20°C).

Les phases aqueuses et organiques ont ensuite été séparées et analysées par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID). Une méthode de quantification a été mise en place pour l'acide acétique, l'acide propionique, l'acétol, l'eugénol, l'alcool furfurylique, le furfural, l'eugénol et l'acétate d'éthyle (cf. annexe 3.3). Malheureusement, des problèmes analytiques ont rendu impossible la quantification de l'acide formique, du formaldéhyde et du glycolaldéhyde. L'extraction de ces composés n'a pas pu être vérifiée expérimentalement.

Dans un premier temps, l'influence du ratio entre la phase aqueuse et la phase organique sur les performances de l'extraction a été étudiée. Ensuite, plusieurs contacts du milieu synthétique avec de l'acétate d'éthyle pur ont été réalisés.

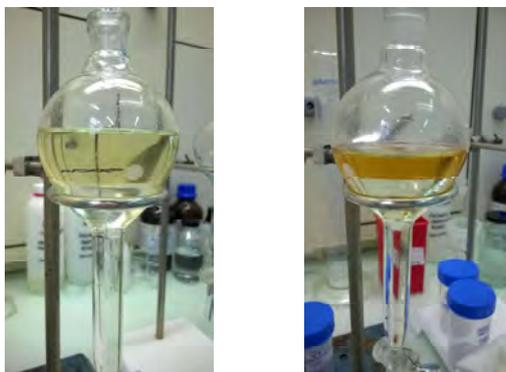


FIGURE 3.2.4: Expériences d'extraction liquide-liquide des composés cibles dans l'acétate d'éthyle.

3.2. SOLVANT POUR L'EXTRACTION DES COMPOSÉS CIBLES DES COPRODUITS DE TORRÉFACTION

3.2.3.1 Influence du ratio phase organique/phase aqueuse

Trois ratios massiques phase organique/phase aqueuse ont été étudiés expérimentalement :

1. Expérience $C1 : 1$, $m_{ORG} = m_{AQ}$
2. Expérience $C2 : 1$, $m_{ORG} = 2.m_{AQ}$
3. Expérience $C1 : 2$, $m_{ORG} = \frac{1}{2}.m_{AQ}$

La figure 3.2.5 montre les taux de récupération des composés organiques dans l'acétate d'éthyle pour les trois ratios étudiés.

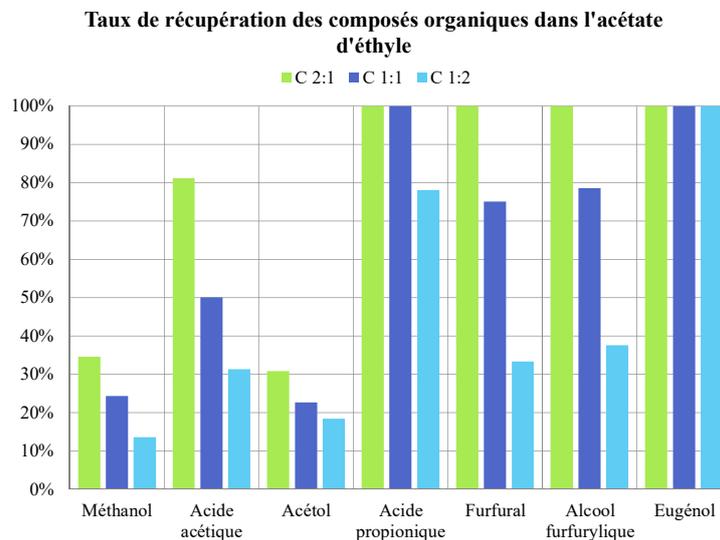


FIGURE 3.2.5: Taux de récupération des composés organiques dans l'acétate d'éthyle en fonction du ratio massique phase organique/phase aqueuse.

Les résultats obtenus sont cohérents avec les critères procédés calculés. Pour les contacts $C1 : 1$ et $C2 : 1$, les composés cibles (eugénol, furfural et acide acétique) ont des taux de récupération supérieurs à 80%. Ceci montre que les composés cibles devraient être totalement extraits après plusieurs contacts.

Lorsqu'on diminue la quantité d'acétate d'éthyle (expérience $C1 : 2$), les taux de récupération sont peu satisfaisants. Les composés cibles ne seront pas très concentrés dans l'acétate d'éthyle. Il est intéressant de remarquer que l'extraction de l'eugénol est très favorable : quel que soit le ratio entre phase aqueuse et phase organique, il se

retrouve spontanément dans la phase organique en un contact.

3.2.3.2 Influence de l'extraction étagée

Une expérience d'extraction de trois contacts successifs du milieu synthétique avec de l'acétate d'éthyle pur a été réalisée. Le ratio massique des phases est égale à 1, soit $m_{ORG} = m_{AQ}$.

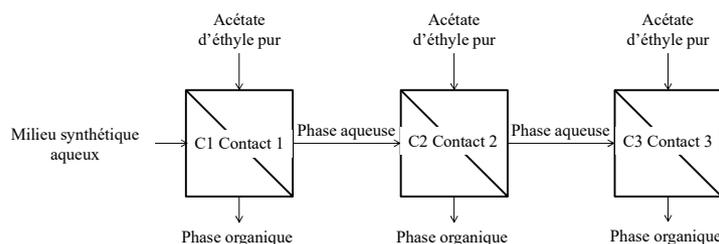


FIGURE 3.2.6: Expérience d'extraction liquide-liquide avec trois contacts.

Les coefficients de distribution expérimentaux des composés organiques sont présentés dans le tableau 3.2.3. Les résultats sont cohérents avec les prédictions thermodynamiques présentées précédemment. Les coefficients de distribution de l'eugénol et du furfural sont très favorables pour leur extraction, ainsi que pour l'acide propionique et l'alcool furfurylique. Cela signifie que les impuretés seront aussi extraites dans l'acétate d'éthyle. Leur séparation devra être prise en compte dans la conception du procédé.

Les coefficients de distribution de l'acide acétique sont légèrement inférieurs à 1, ce qui n'est pas le cas le plus favorable. Plusieurs plateaux d'extraction seront nécessaires pour son extraction.

Les taux de récupération des composés organiques dans l'acétate d'éthyle ont été tracés après chaque contact (cf. figure 3.2.7).

Après 3 contacts, le taux de récupération de l'acide acétique est de 86% et les taux de récupération de l'eugénol et du furfural sont respectivement de 100% et de 93%. Ces résultats sont satisfaisants et montrent la faisabilité de l'étape d'extraction des composés cibles par l'acétate d'éthyle.

La prochaine étape consiste à modéliser son comportement à l'équilibre avec les

3.2. SOLVANT POUR L'EXTRACTION DES COMPOSÉS CIBLES DES COPRODUITS DE TORRÉFACTION

TABLE 3.2.3: Coefficients de distribution expérimentaux des composés organiques.

Constituants	Méthanol	Acide acétique	Acétol	Acide propionique	Furfural	Alcool furfurylique	Eugénol
<i>C1</i> 1 : 1	0,22	0,72	0,21	> 100	5,05	3,01	> 100
<i>C2</i> 1 : 1	0,17	0,82	0,19		> 100	3,86	
<i>C3</i> 1 : 1	0,15	0,93	0,23		> 100	4,24	

Légende	
<i>C1</i> 1 : 1	Contact n°1, ratio 1 : 1
<i>C2</i> 1 : 1	Contact n°2, ratio 1 : 1
<i>C3</i> 1 : 1	Contact n°3, ratio 1 : 1

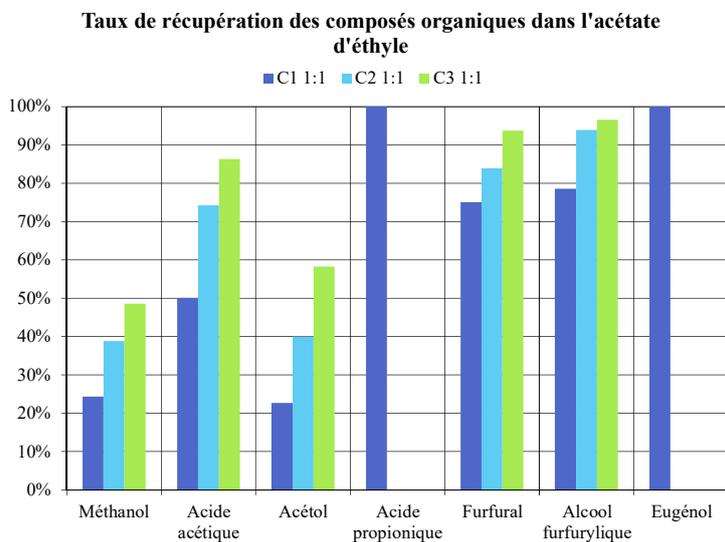


FIGURE 3.2.7: Taux de récupération des composés organiques dans l'acétate d'éthyle en fonction du nombre de contacts de la phase aqueuse avec l'acétate d'éthyle pour un ratio des phases 1 : 1.

CHAPITRE 3. SÉLECTION DE SOLVANT D'EXTRACTION ET THERMODYNAMIQUE

condensats de torréfaction dans le cadre du procédé de séparation. Le solvant interviendra dans l'opération d'extraction liquide-liquide et les opérations thermiques en aval de l'extraction (évaporation/distillation). De ce fait, nous nous intéresserons aux équilibres liquide-liquide et aux équilibres liquide-vapeur de l'acétate d'éthyle avec les condensats de torréfaction.

3.3 Thermodynamique du comportement à l'équilibre liquide - vapeur du solvant d'extraction et des condensats de torréfaction

L'acétate d'éthyle est un solvant couramment utilis e dans l'industrie chimique, pour lequel des données expérimentales d'équilibres liquide - liquide et d'équilibres liquide - vapeur sont disponibles dans la littérature. Modéliser les équilibres liquide-liquide de type « eau - acétate d'éthyle - composés organiques » et les équilibres liquide - vapeur « acétate d'éthyle - composés organiques » permettra de simuler les opérations d'extraction liquide - liquide puis les colonnes de distillation pour la régénération du solvant et la valorisation des composés cibles. L'approche hétérogène d evvelopp ee pour la modélisation des équilibres liquide - vapeur des condensats de torréfaction (cf. Chapitre 2) a été utilisée pour modéliser le comportement à l'équilibre liquide - liquide et liquide - vapeur des condensats de torréfaction avec l'acétate d'éthyle. Le tableau 3.3.1 résume les coefficients d'interaction binaire UNIQUAC déjà identifi es pour notre système et ceux manquants. Pour les binaires de type « eau - composé organique » et « composé organique - composé organique », nous utiliserons les mêmes coefficients d'interaction binaire pour les équilibres liquide-vapeur et les équilibres liquide-liquide.

TABLE 3.3.1: Coefficients d'interaction binaire UNIQUAC identifi es ou à identifier pour les équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide.

Coefficients d'interaction binaire	Eau	Composés organiques	Acétate d'éthyle
Composés organiques	BIP ELV identifi�es BIP ELL = BIP ELV	BIP ELV identifi�es BIP ELL = BIP ELV	BIP ELL à identifier BIP ELV à identifier
Eau	-	-	BIP ELL à identifier BIP ELV = BIP ELL

Légende	
BIP	Coefficients d'interaction binaire
ELV	Équilibres liquide-vapeur
ELL	Équilibres liquide-liquide

3.3.1 Équilibres liquide - liquide de l'acétate d'éthyle et des condensats de torréfaction

3.3.1.1 Présentation du modèle

Dans la continuité du modèle thermodynamique développé pour les équilibres liquide - vapeur réactifs des condensats de torréfaction, les équilibres liquide - liquide sont modélisés à l'aide du modèle UNIQUAC. Dans ce cas, le modèle ne prend pas en compte d'équilibres chimiques puisque le formaldéhyde n'est pas considéré dans cette partie et les acides carboxyliques dimérisent en phase vapeur. En effet, la stratégie de séparation présentée dans la partie suivante (cf. *Chapitre 4 : Stratégie de valorisation des coproduits gazeux issus de la torréfaction du bois*) montrera que les sucres et le formaldéhyde sont valorisés en amont de l'opération d'extraction liquide - liquide. De ce fait, il n'est pas nécessaire de les considérer comme composés du modèle.

Le modèle UNIQUAC liquide - liquide est présenté ci-dessous : il comprend l'équation d'équilibre des potentiels chimiques (équation 3.3.1) et le calcul des coefficients d'activité par le modèle UNIQUAC (équations 3.3.2 à 3.3.8). Les coefficients d'interaction binaire A_{ij}^0 , A_{ij}^T , A_{ji}^0 , A_{ji}^T ont été identifiés pour les différents binaires du système à partir de données expérimentales disponibles dans la littérature et de données générées à l'aide du modèle UNIFAC en cas d'absence de données dans la littérature.

$$x_i^{AQ} \cdot \gamma_i^{AQ} = x_i^{ORG} \cdot \gamma_i^{ORG} \quad (3.3.1)$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (3.3.2)$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^{nC} x_j l_j \quad (3.3.3)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left(1 - \ln \sum_{j=1}^{nC} \theta_j \tau_{ji} - \sum_{j=1}^{nC} \frac{\theta_i \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^{nC} \theta_k \tau_{kj}} \right) \quad (3.3.4)$$

3.3. THERMODYNAMIQUE DU COMPORTEMENT À L'ÉQUILIBRE LIQUIDE - VAPEUR DU SOLVANT D'EXTRACTION ET DES CONDENSATS DE TORRÉFACTION

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{i=1}^{n_C} x_i r_i} \text{ et } \theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{i=1}^{n_C} x_i q_i} \quad (3.3.5)$$

$$l_i = \frac{Z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (3.3.6)$$

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{A_{ij}}{RT}\right) \text{ et } \tau_{ji} = \exp\left(-\frac{A_{ji}}{RT}\right) \quad (3.3.7)$$

$$A_{ij} = A_{ij}^0 + A_{ij}^T(T - T_{ref}) \text{ et } A_{ji} = A_{ji}^0 + A_{ji}^T(T - T_{ref}) \quad (3.3.8)$$

Le tableau 3.3.2 présente un « état des lieux » des composés pris en compte dans le modèle et des données expérimentales disponibles dans la littérature.

Les composés organiques pris en compte dans ce modèle pour lesquels des données expérimentales sont disponibles dans la littérature sont : l'acide acétique, l'acide formique, l'acide propionique, le furfural, l'alcool furfurylique et le méthanol.

TABLE 3.3.2: Données expérimentales utilisées pour l'identification du modèle UNIQUAC des équilibres liquide-liquide avec l'eau et l'acétate d'éthyle.

Composé organique	Données expérimentales disponibles ?
Acide acétique	oui
Acide formique	oui
Acide propionique	oui
Acétol	non
Glycolaldéhyde	non
Furfural	oui
Alcool furfurylique	oui
Méthanol	oui
Eugénol	non

Dans le cas du glycolaldéhyde et de l'acétol, aucune données expérimentales d'équilibre liquide-liquide avec l'eau et l'acétate d'éthyle ne sont proposées dans la littérature. Des données d'équilibre liquide-liquide ont été générées à l'aide du modèle UNIFAC modifié Dortmund en première approximation pour identifier les coefficients d'interaction binaire UNIQUAC. Les équilibres liquide-liquide n'ont pas pu être vé-

rifiés expérimentalement du fait de problèmes analytiques rencontrés pour la quantification du glycolaldéhyde. L'acétol n'étant pas un composé cible du procédé, nous avons choisi de conserver l'approche prédictive.

Dans le cas de l'eugénol, l'étude expérimentale préliminaire montre qu'il est très facilement extrait dans l'acétate d'éthyle. Le même résultat a été obtenu par simulation d'une colonne d'extraction sous ProSim+ (cf. figure 3.3.1).

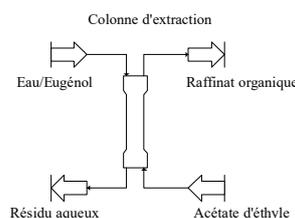


FIGURE 3.3.1: Schéma de la colonne d'extraction liquide-liquide.

Pour cela, les paramètres sont présentés dans le tableau 3.3.3. Nous faisons l'hypothèse que les écarts à l'idéalité sont d'origine entropique et sont dus à des différences de volume molaire entre les deux composés [38]. Cela signifie que seul le terme combinatoire est pris en compte pour le calcul des coefficients d'activité. Les coefficients d'interaction du binaire « acétate d'éthyle - eugénol » sont alors choisis égaux à 0. Les taux de récupération sont représentés dans le tableau 3.3.4.

TABLE 3.3.4: Taux de récupération des composés dans le résidu et le raffinat.

Composé	Raffinat organique	Résidu aqueux
Eau	2,29%	97,71%
Eugénol	100%	0
Acétate d'éthyle	97,77%	2,23%

Les résultats montrent qu'avec cette configuration, les résultats de simulation sont en accord avec les résultats expérimentaux ce qui justifie notre hypothèse sur les coefficients d'interaction binaire. L'eugénol est entièrement extrait dans l'acétate d'éthyle. De ce fait, les coefficients d'interaction UNIQUAC du binaire « acétate d'éthyle - eugénol » ont été pris égaux à 0 dans la suite.

3.3. THERMODYNAMIQUE DU COMPORTEMENT À L'ÉQUILIBRE LIQUIDE - VAPEUR DU SOLVANT D'EXTRACTION ET DES CONDENSATS DE TORRÉFACTION

TABLE 3.3.3: Paramètres de la simulation de l'extraction de l'eugénol dans l'acétate d'éthyle.

(a) Paramètres de l'alimentation Eau/eugénol (b) Paramètres de l'alimentation Acétate d'éthyle

Alimentation Eau/Eugénol	Valeur	Alimentation Acétate d'éthyle	Valeur
Pression	1 atm	Pression	1 atm
Température	20°C	Température	20°C
Fraction massique en eau	0,95	Fraction massique en eau	0
Fraction massique en eugénol	0,05	Fraction massique en eugénol	0
Fraction massique en acétate d'éthyle	0	Fraction massique en acétate d'éthyle	1
Débit massique	10 kg/h	Débit massique	10 kg/h

(c) Paramètres de la colonne d'extraction

(d) Paramètres d'interaction binaire UNIQUAC

Paramètres de la colonne d'extraction	Valeur	Composé 1	Composé 2	A_{ij}^0	A_{ji}^0	A_{ij}^T	A_{ji}^T
NET	2	Eau	Eugénol	750	-899	0,33	2,00
Pression	1 atm	Eau	Acétate d'éthyle	2465	-1048	-5,58	4,05
Température	20°C						
Modèle thermodynamique	UNIQUAC	Eugénol	Acétate d'éthyle	0	0	0	0

3.3.1.2 Détermination des coefficients d'interaction binaire UNIQUAC

Les coefficients d'interaction binaire ont été identifiés par minimisation de l'écart relatif entre les données expérimentales (si disponibles) et les calculs d'équilibres liquide-liquide par UNIQUAC :

$$\min_{A_{ij}^0, A_{ij}^T, A_{ji}^0, A_{ji}^T} F_{obj} \quad (3.3.9)$$

$$F_{obj} = \frac{1}{n_{exp}} \sum_{l=1}^{n_{exp}} \sum_{i=1}^2 \left(\frac{|x_{i,exp}^{ORG} - x_{i,calc}^{ORG}|}{(\bar{x}_i^{ORG})_l} + \frac{|x_{i,exp}^{AQ} - x_{i,calc}^{AQ}|}{(\bar{x}_i^{AQ})_l} \right) \quad (3.3.10)$$

$$(\bar{x}_k^{index})_l = \frac{x_{k,exp}^{index} + x_{k,calc}^{index}}{2} \text{ avec } k \in [1; 2] \text{ et } index = AQ \text{ ou } ORG \quad (3.3.11)$$

En cas d'absence de données expérimentales dans la littérature, des équilibres liquide - liquide de type « eau - acétate d'éthyle - composé organique » ont été générées à l'aide du modèle UNIFAC modifié Dortmund et utilisés pour l'identification des coefficients d'interaction des binaires « acétate d'éthyle - composé organique ».

TABLE 3.3.5: Coefficients d'interaction binaires UNIQUAC estimés (cal/mol).

Composé 1	Composé 2	A_{ij}^0	A_{ji}^0	A_{ij}^T	A_{ji}^T	Références
Acétate d'éthyle	Eau	2465	-1048	-5,58	4,05	[3]
Acétate d'éthyle	Acide formique	25	27	5,02	-2,5	[8]
Acétate d'éthyle	Acide acétique	195	173	-1,74	2,66	[5]
Acétate d'éthyle	Acide propionique	325	387	-1,83	1,83	[9]
Acétate d'éthyle	Alcool furfurylique	-107	192	-0,18	0,11	[7]
Acétate d'éthyle	Furfural	71	-36	0,47	0,57	[6]
Acétate d'éthyle	Méthanol	629	-48	0,99	-1,03	[4]
Acétate d'éthyle	Glycolaldéhyde	309	417	0,85	-1,18	non disponibles
Acétate d'éthyle	Acétol	25035	338	0,72	-1,35	non disponibles

Le tableau 3.3.5 présente les valeurs des coefficients d'interaction binaire UNIQUAC identifiés. L'erreur relative moyenne calculée à partir de tous les points expérimentaux est $F_{obj} = 0,13$ avec un nombre de points expérimentaux $n_{exp} = 99$. Cette valeur montre une estimation acceptable des paramètres d'interaction binaire UNI-

3.3. THERMODYNAMIQUE DU COMPORTEMENT À L'ÉQUILIBRE LIQUIDE - VAPEUR DU SOLVANT D'EXTRACTION ET DES CONDENSATS DE TORRÉFACTION

QUAC. Ceci est confirmé par les comparaisons graphiques des données expérimentales et du modèle présentées dans la section 3.3.1.3.

3.3.1.3 Validation du modèle UNIQUAC liquide - liquide

Comparaison avec les données expérimentales utilisées pour l'identification des coefficients d'interaction binaire UNIQUAC Le tableau suivant présente les erreurs relatives moyennes calculées pour les composés organiques en phase aqueuse et en phase organique. Les résultats montrent que les compositions de composés organiques sont mieux représentées dans l'acétate d'éthyle que dans l'eau.

TABLE 3.3.6: Erreurs relatives moyennes des compositions des composés organiques en phase aqueuse et en phase organique calculées pour chaque diagramme de phase.

Composé 1	Composé 2	Composé 3	Type de diagramme	Δx_3^{AQ}	Δx_3^{ORG}	Ref.
Acétate d'éthyle	-	Eau	T varie entre 0°C et 60°C	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	[3]
Acétate d'éthyle	Eau	Acide formique	T = 35°C	$8,9 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-1}$	[8]
Acétate d'éthyle	Eau	Acide acétique	T = 10°C, 25°C, 40°C	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$8,9 \cdot 10^{-2}$	[5]
Acétate d'éthyle	Eau	Acide propionique	T = 20°C, 30°C	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	[9]
Acétate d'éthyle	Eau	Alcool furfurylique	T = 25°C	$2,7 \cdot 10^{-1}$	$9,5 \cdot 10^{-2}$	[7]
Acétate d'éthyle	Eau	Furfural	T = 20°C	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	[6]
Acétate d'éthyle	Eau	Méthanol	T = 25°C, 30°C	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-2}$	[4]

Les figures 3.3.2 à 3.3.8 comparent les résultats obtenus à l'aide du modèle UNIQUAC aux données expérimentales utilisées pour l'identification des coefficients d'interaction binaire. La majorité des données expérimentales utilisées concernent le binaire eau-acétate d'éthyle, ce qui explique la qualité de l'identification des coefficients d'interaction binaire. Pour les systèmes de type « eau - acétate d'éthyle - composés organiques », on observe peu de points par diagramme de phase, et il est courant qu'une seule température soit représentée. Ceci peut avoir un impact sur la qualité de l'identification des coefficients d'interaction binaire.

CHAPITRE 3. SÉLECTION DE SOLVANT D'EXTRACTION ET THERMODYNAMIQUE

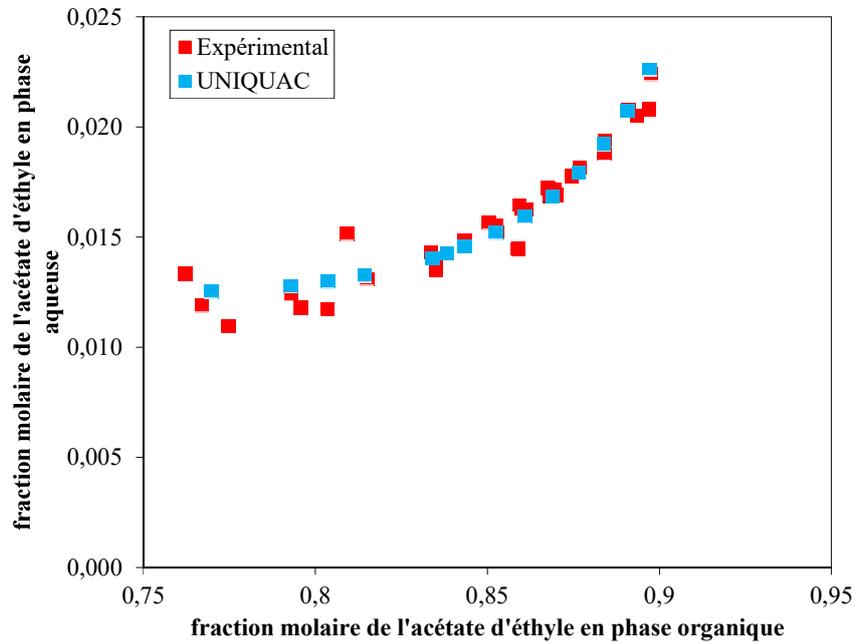


FIGURE 3.3.2: Eau-acétate d'éthyle [3].

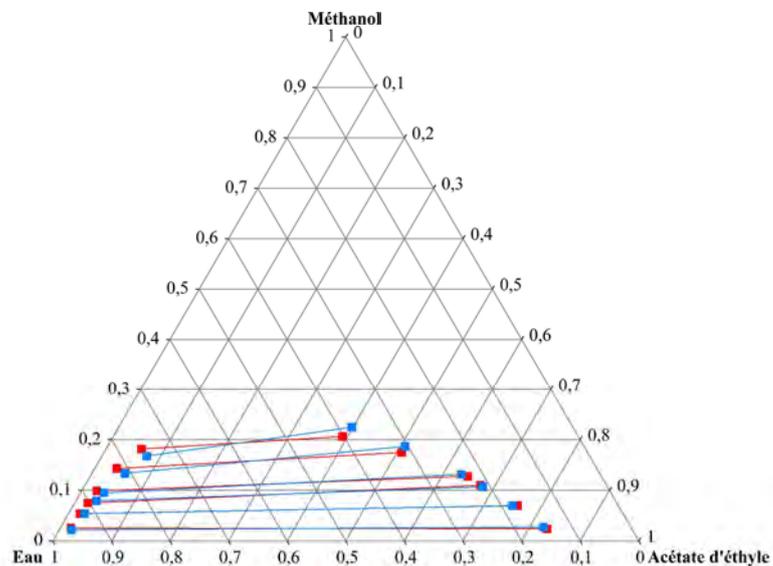


FIGURE 3.3.3: Comparaison des équilibres liquide-liquide expérimentaux utilisés pour l'identification et des équilibres générés à l'aide du modèle UNIQUAC. Eau - Acétate d'éthyle - Méthanol. Carrés rouges : données expérimentales [4]. Carrés bleus : modèle UNIQUAC.

3.3. THERMODYNAMIQUE DU COMPORTEMENT À L'ÉQUILIBRE LIQUIDE - VAPEUR DU SOLVANT D'EXTRACTION ET DES CONDENSATS DE TORRÉFACTION

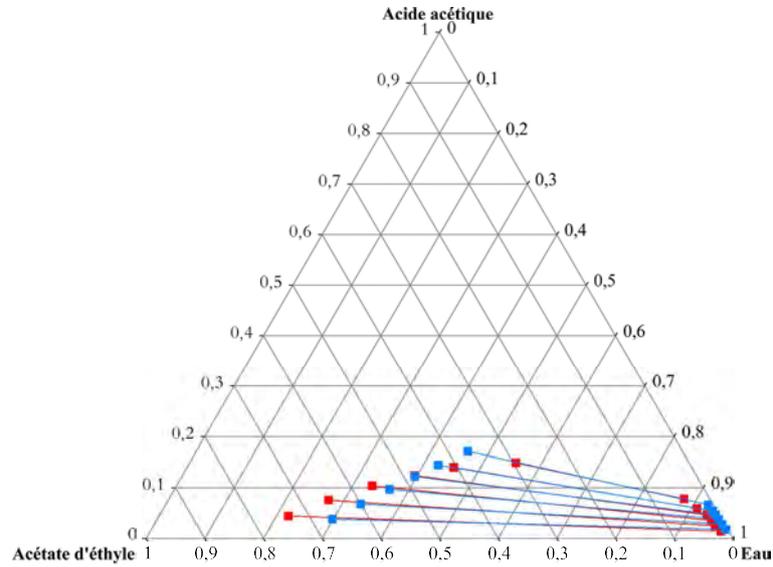


FIGURE 3.3.4: Eau - acétate d'éthyle - acide acétique à $T = 25^{\circ}\text{C}$. Carrés rouges : données expérimentales [5]. Carrés bleus : modèle UNIQUAC.

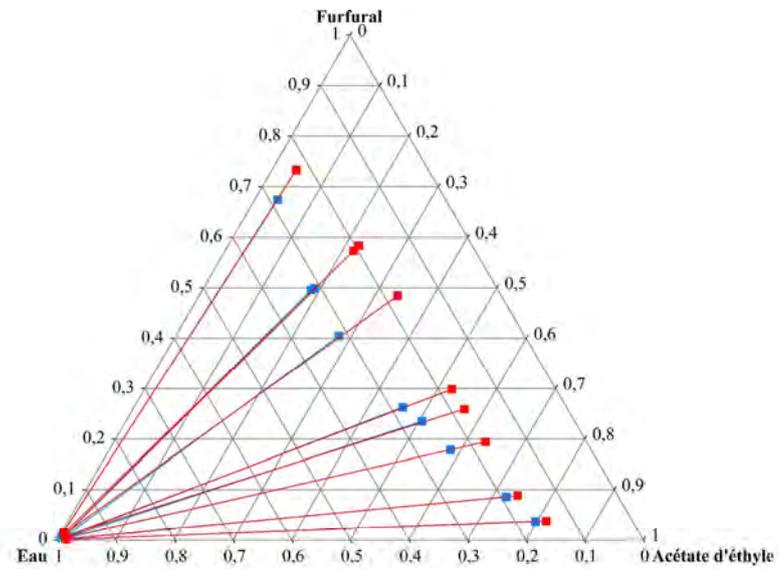


FIGURE 3.3.5: Eau - Acétate d'éthyle - Furfural à $T = 20^{\circ}\text{C}$. Carrés rouges : données expérimentales [6]. Carrés bleus : modèle UNIQUAC.

CHAPITRE 3. SÉLECTION DE SOLVANT D'EXTRACTION ET THERMODYNAMIQUE

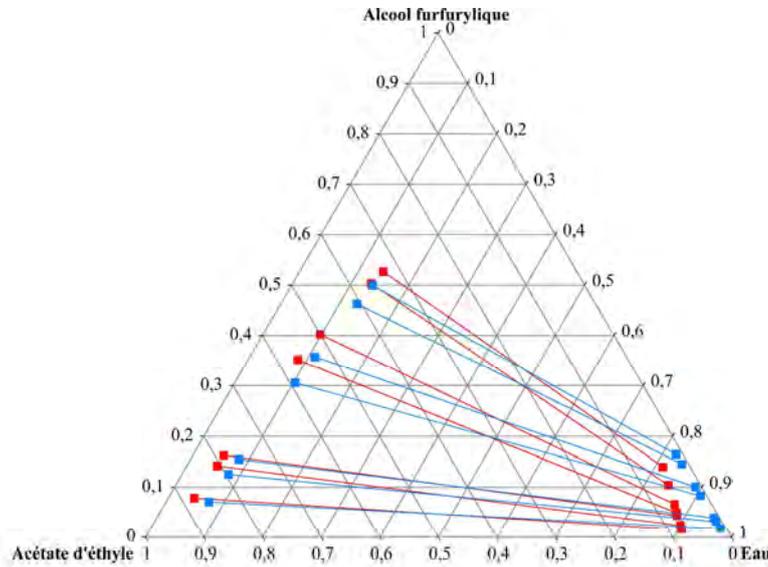


FIGURE 3.3.6: Eau - Acétate d'éthyle - Alcool furfurylique à $T = 25^{\circ}\text{C}$. Carrés rouges : données expérimentales [7]. Carrés bleus : modèle UNIQUAC.

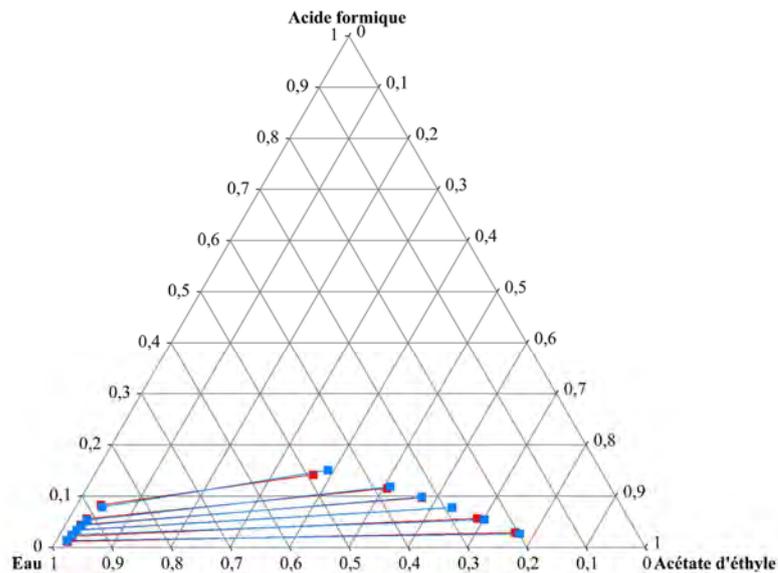


FIGURE 3.3.7: Eau - Acétate d'éthyle - Acide formique à $T = 35^{\circ}\text{C}$. Carrés rouges : données expérimentales [8]. Carrés bleus : modèle UNIQUAC.

3.3. THERMODYNAMIQUE DU COMPORTEMENT À L'ÉQUILIBRE LIQUIDE - VAPEUR DU SOLVANT D'EXTRACTION ET DES CONDENSATS DE TORRÉFACTION

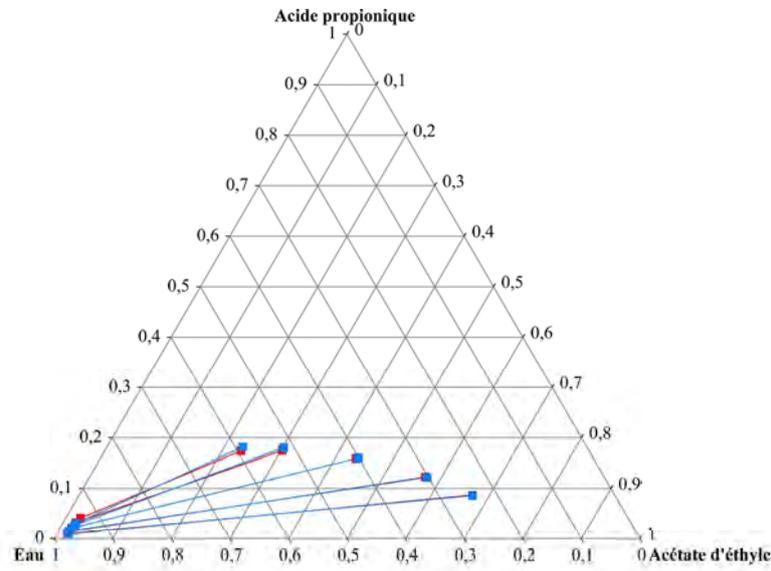


FIGURE 3.3.8: Eau - Acétate d'éthyle - Acide propionique à $T = 20^{\circ}\text{C}$. Carrés rouges : données expérimentales [9]. Carrés bleus : modèle UNIQUAC.

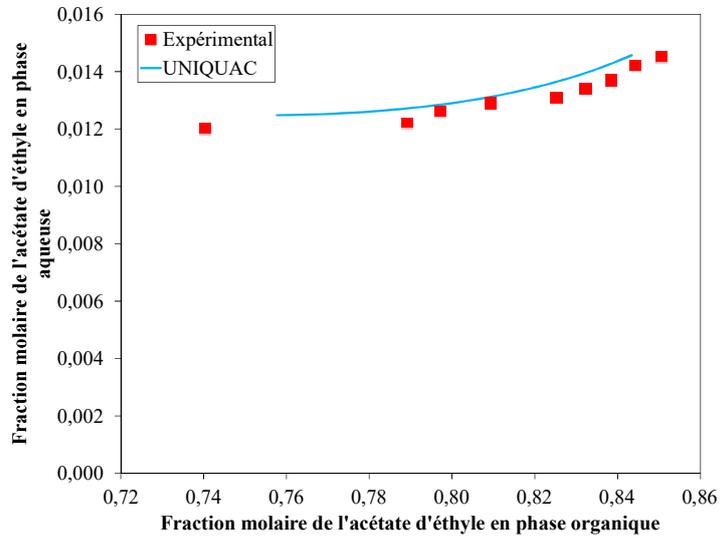
Comparaison avec des données expérimentales indépendantes de l'identification des coefficients d'interaction binaire UNIQUAC Les équilibres liquide - liquide des systèmes « eau - acétate d'éthyle » et « eau - acétate d'éthyle - acide acétique » ont été validés à l'aide de données expérimentales qui n'ont pas été utilisées pour l'identification des coefficients d'interaction binaire UNIQUAC. Le tableau 3.3.7 montre les erreurs relatives calculées sur les compositions. On observe le même ordre de grandeur que pour les erreurs avec les données d'identification, ce qui confirme la validité du modèle.

TABLE 3.3.7: Erreurs relatives moyennes des compositions des composés organiques en phase aqueuse et en phase organique calculées pour chaque diagramme de phase.

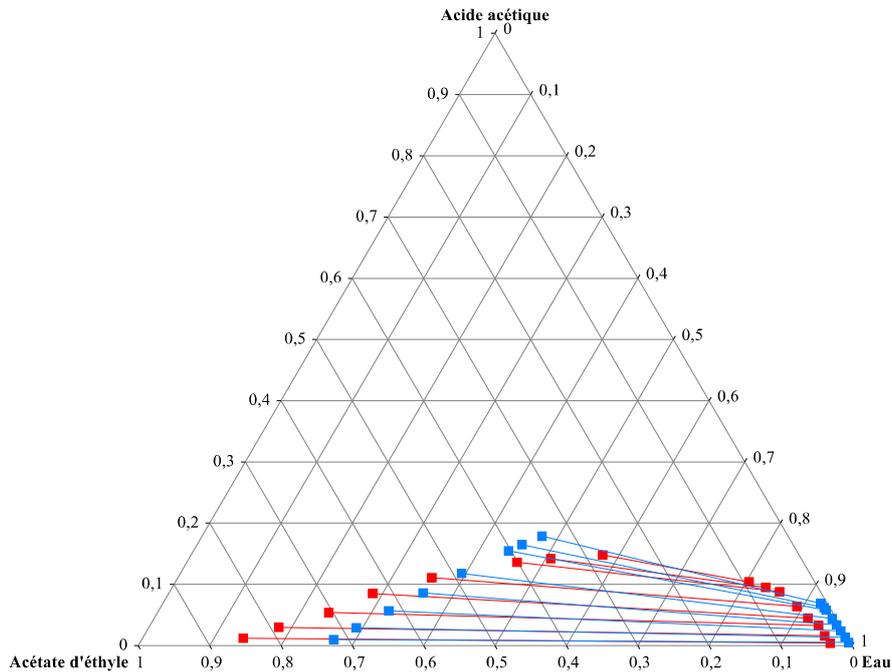
Composé 1	Composé 2	Composé 3	Type de diagramme	Δx_3^{AQ}	Δx_3^{ORG}	Réf.
Acétate d'éthyle	-	Eau	T comprise entre 35°C et 75°C	1,3%	1,9%	[39]
Acétate d'éthyle	Eau	Acide acétique	T = 20°C	32%	10,1%	[40]

La figure 3.3.9 compare les résultats obtenus avec UNIQUAC aux données expérimentales indépendantes de l'identification.

3.3. THERMODYNAMIQUE DU COMPORTEMENT À L'ÉQUILIBRE LIQUIDE - VAPEUR DU SOLVANT D'EXTRACTION ET DES CONDENSATS DE TORRÉFACTION



(a) Eau - acétate d'éthyle [39].



(b) Eau - Acétate d'éthyle - Acide acétique. Carrés rouges : données expérimentales [40]. Carrés bleus : modèle UNIQUAC.

FIGURE 3.3.9: Comparaison des équilibres liquide - liquide expérimentaux indépendants de l'identification et des équilibres générés à l'aide du modèle UNIQUAC.

3.3.1.4 Conclusions et perspectives

Le modèle UNIQUAC est capable de représenter les équilibres liquide - liquide des condensats de torréfaction avec l'acétate d'éthyle. Pour cela, les composés ont été sélectionnés en fonction des données disponibles et du positionnement de l'étape d'extraction liquide - liquide dans le schéma de procédé. Des hypothèses ont été formulées pour l'utilisation des coefficients d'interaction binaire : les coefficients d'interaction binaire UNIQUAC des équilibres liquide - liquide « eau - composés organiques » et « composés organiques - composés organiques » sont les mêmes que pour les équilibres liquide - vapeur.

Des données expérimentales issues de la littérature ont été utilisées pour l'identification lorsqu'elles étaient disponibles. Sinon, des données d'équilibre liquide - liquide ont été générées à l'aide du modèle UNIFAC modifié Dortmund comme données d'identification. Une perspective de ce travail est l'étude expérimentale de l'extraction du glycolaldéhyde par l'acétate d'éthyle afin de vérifier la validité du modèle prédictif.

La prochaine étape consiste à modéliser les équilibres liquide - vapeur des espèces extraites dans l'acétate d'éthyle. Ce modèle permettra de simuler les opérations thermiques (distillation/évaporation) en aval de l'extraction liquide - liquide pour la valorisation des composés cibles.

3.3. THERMODYNAMIQUE DU COMPORTEMENT À L'ÉQUILIBRE LIQUIDE - VAPEUR DU SOLVANT D'EXTRACTION ET DES CONDENSATS DE TORRÉFACTION

3.3.2 Équilibres liquide - vapeur de l'acétate d'éthyle et des composés organiques des condensats de torréfaction

3.3.2.1 Présentation du modèle

Les équilibres liquide-vapeur des différents composés présents dans le mélange sont repr esent es par l'équation 3.3.12 et le calcul des coefficients d'activité est r ealis e à l'aide du modèle UNIQUAC pr esent e précédemment (cf. équations 3.3.2 à 3.3.8) :

$$y_i P = x_i \gamma_i(T, x) P_i^S(T) \quad (3.3.12)$$

$$\ln P_i^S(T) = a_{1,S} + \frac{a_{2,S}}{T} + a_{3,S} \ln T + a_{4,S} T^{a_{5,S}} \quad (3.3.13)$$

Les coefficients $a_{i,S}$ utilis es pour le calcul des pressions de vapeur saturante sont issus de la base de données DIPPR [41] disponible sous Simulis Thermodynamics (ProSim).

TABLE 3.3.8: Données expérimentales utilisées pour l'identification du modèle UNIQUAC des équilibres liquide-vapeur avec l'acétate d'éthyle.

Composé organique	Données expérimentales disponibles ?
Acide acétique	oui
Acide formique	non
Acide propionique	oui
Acétol	littérature : non Étude �ebulliom�etricque : oui
Glycolaldéhyde	non
Furfural	non
Alcool furfurylique	non
Méthanol	oui
Eugénol	non Étude �ebulliom�etricque : oui

Les composés organiques pris en compte dans ce modèle pour lesquels des données expérimentales sont disponibles dans la littérature sont : l'acide acétique, l'acide pro-

pionique, et le méthanol. Nous pouvons observer que dans plusieurs cas aucune donnée d'équilibre de phase ne sont disponibles dans la littérature. Des expériences d'ébulliométrie ont été menées afin de remédier à ce manque d'informations. L'ébulliomètre utilisable sous vide mis en place au LGC est présenté dans l'annexe 3.4. L'appareil utilisé est un ébulliomètre proposé par la société Pignat, auquel des modifications ont été apportées pour améliorer son utilisation sous vide (cf. Annexe 3.4).

3.3.2.2 Détermination des coefficients d'interaction binaire UNIQUAC

Comme précédemment, les coefficients d'interaction binaire ont été identifiés par minimisation de l'écart relatif entre les données expérimentales (si disponibles) et les calculs d'équilibres liquide-vapeur par UNIQUAC :

$$\min_{A_{ij}^0, A_{ij}^T, A_{ji}^0, A_{ji}^T} F_{obj} \quad (3.3.14)$$

$$F_{obj} = \frac{1}{n_{exp}} \sum_{l=1}^{n_{exp}} \left(\frac{|X_{exp} - X_{calc}|_l}{\bar{X}_l} + \sum_{i=1}^{n_C} \left[\frac{|y_{i,exp} - y_{i,calc}|_l}{(\bar{y}_i)_l} \right] \right) \quad (3.3.15)$$

$$\bar{X} = \frac{X_{exp} + X_{calc}}{2} \text{ avec } X = T \text{ ou } P \quad (3.3.16)$$

$$\bar{y}_i = \frac{y_{i,exp} + y_{i,calc}}{2} \quad (3.3.17)$$

Le tableau 3.3.9 présente les valeurs des coefficients d'interaction binaire UNIQUAC identifiés. Lorsque les données expérimentales n'étaient pas disponibles, les coefficients d'interaction binaire UNIQUAC ont été identifiés à partir de données d'équilibres liquide - vapeur générés par UNIFAC Original.

L'erreur relative moyenne calculée à partir de tous les points expérimentaux est $F_{obj} = 0,023$ avec un nombre de points expérimentaux $n_{exp} = 148$.

Cette valeur indique une bonne représentativité des équilibres liquide-vapeur à l'aide des coefficients d'interaction binaire UNIQUAC estimés. Ceci est confirmé par les comparaisons graphiques des données expérimentales et du modèle présentées dans

3.3. THERMODYNAMIQUE DU COMPORTEMENT À L'ÉQUILIBRE LIQUIDE - VAPEUR DU SOLVANT D'EXTRACTION ET DES CONDENSATS DE TORRÉFACTION

la section 3.3.2.3.

TABLE 3.3.9: Coefficients d'interaction binaire UNIQUAC estimés.

Composé 1	Composé 2	A_{ij}^0	A_{ji}^0	A_{ij}^T	A_{ji}^T	Données d'identification
Acétate d'éthyle	Méthanol	795	3415	-2,68	-8,05	[10]
Acétate d'éthyle	Acide acétique	73	73	1,74	-1,27	[11]
Acétate d'éthyle	Acide propionique	155	155	1,81	-1,73	[12]
Acétate d'éthyle	Acétol	523	464	0,09	-1,86	ébulliométrie
Acétate d'éthyle	Eugénol	-113	-192	0,16	1,36	ébulliométrie
Acétate d'éthyle	Acide formique	-792	-792	4,75	1,85	UNIFAC Original
Acétate d'éthyle	Glycolaldéhyde	1496	-532	-2,17	1,13	UNIFAC Original
Acétate d'éthyle	Furfural	999	-687	-1,65	1,16	UNIFAC Original
Acétate d'éthyle	Alcool furfurylique	400	-261	0,05	0,17	UNIFAC Original

3.3.2.3 Validation du modèle

Comparaison avec les données expérimentales utilisées pour l'identification des coefficients d'interaction binaire UNIQUAC Le tableau suivant présente les erreurs relatives moyennes des compositions et pression (ou température) calculées entre les données expérimentales utilisées pour l'identification et le modèle UNIQUAC. Les erreurs observées sont homogènes et inférieures à 0,07. Les figures 3.3.10 à 3.3.14 confirment le bon accord entre les données expérimentales et le modèle UNIQUAC identifié.

TABLE 3.3.10: Erreurs relatives moyennes des compositions et pression (ou température) calculées pour chaque diagramme de phase.

Composé 1	Composé 2	Composé 3	Type de diagramme	Δy_2	ΔT ou ΔP	Réf.
Acétate d'éthyle	Acide acétique	-	T = 50°C	-	$4,4 \cdot 10^{-3}$	[11]
Acétate d'éthyle	Acide propionique	-	T = 50°C	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	[12]
Acétate d'éthyle	Méthanol	Eau	P = 1 atm	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$	[10]
Acétate d'éthyle	Acétol	-	P = 1 atm	$6,8 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	EXP
Acétate d'éthyle	Eugénol	-	P = 1 atm	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	EXP

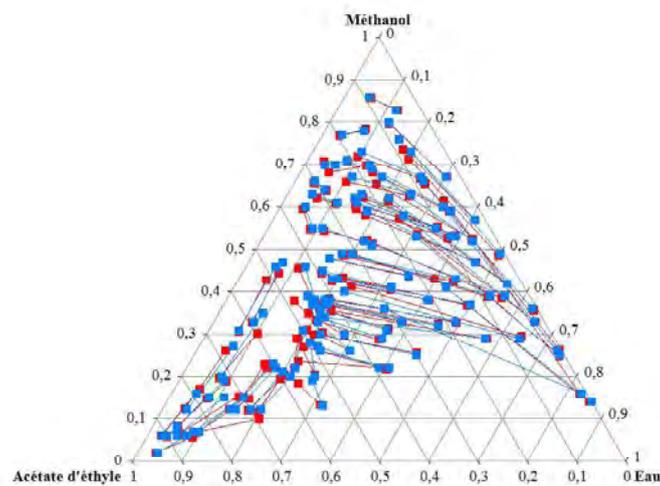


FIGURE 3.3.10: Acétate d'éthyle - Méthanol - Eau à P = 1 atm. Lignes rouges : données expérimentales [10]. Ligne bleue : modèle UNIQUAC.

3.3. THERMODYNAMIQUE DU COMPORTEMENT À L'ÉQUILIBRE LIQUIDE - VAPEUR DU SOLVANT D'EXTRACTION ET DES CONDENSATS DE TORRÉFACTION

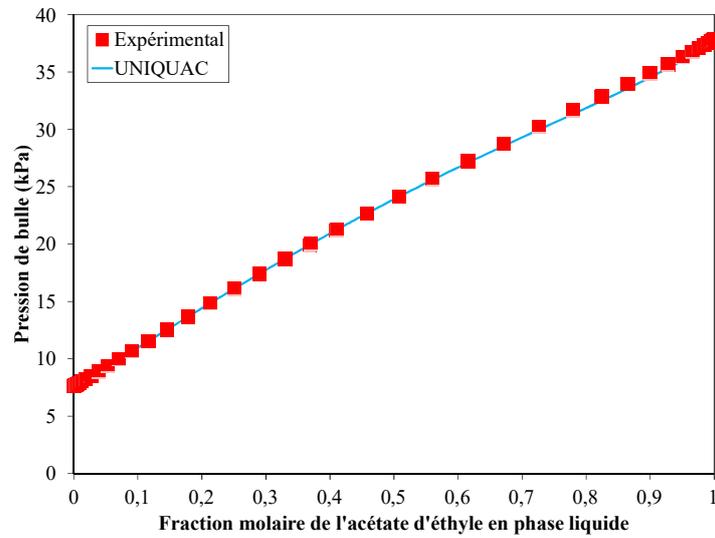


FIGURE 3.3.11: Acétate d'éthyle - acide acétique à $T = 50^{\circ}\text{C}$. Carrés rouges : données expérimentales [11]. Ligne bleue : modèle UNIQUAC.

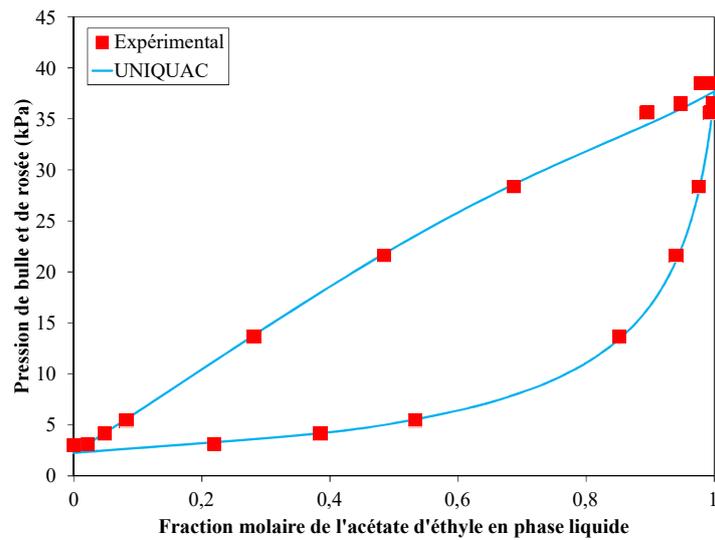


FIGURE 3.3.12: Acétate d'éthyle - Acide propionique à $T = 50^{\circ}\text{C}$. Carrés rouges : données expérimentales [12]. Ligne bleue : modèle UNIQUAC.

CHAPITRE 3. SÉLECTION DE SOLVANT D'EXTRACTION ET THERMODYNAMIQUE

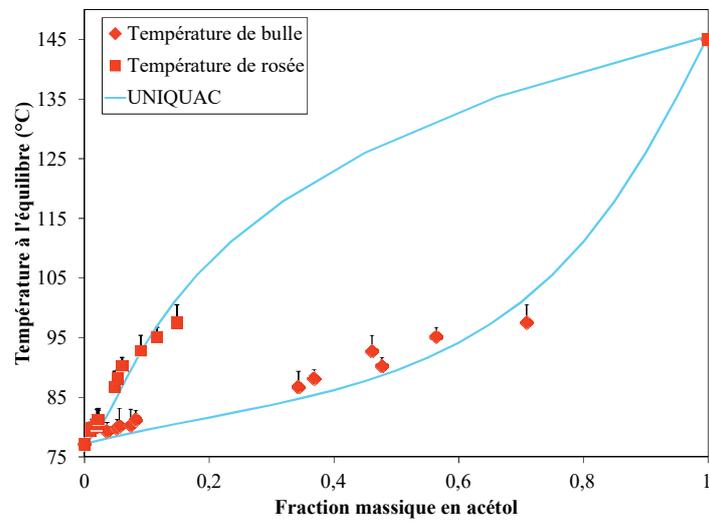


FIGURE 3.3.13: Acétate d'éthyle - Acétol à $P = 1$ atm. Carrés rouges : données expérimentales ébulliométriques. Ligne bleue : modèle UNIQUAC.

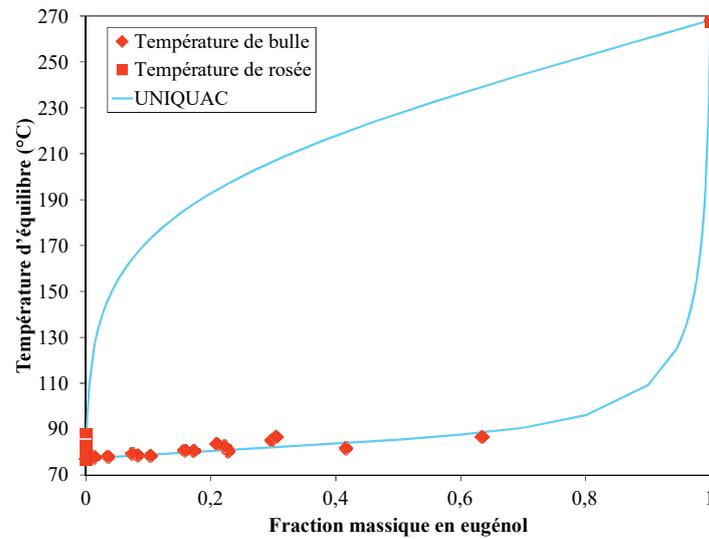


FIGURE 3.3.14: Acétate d'éthyle - Acétol à $P = 1$ atm. Carrés rouges : données expérimentales ébulliométriques. Ligne bleue : modèle UNIQUAC.

3.3. THERMODYNAMIQUE DU COMPORTEMENT À L'ÉQUILIBRE LIQUIDE - VAPEUR DU SOLVANT D'EXTRACTION ET DES CONDENSATS DE TORRÉFACTION

Comparaison avec des données expérimentales indépendantes de l'identification des coefficients d'interaction binaire UNIQUAC Le tableau 3.3.11 montre les erreurs relatives moyennes des compositions et pression (ou température). On observe le même ordre de grandeur que pour les erreurs avec les données d'identification, ce qui confirme la validité du modèle.

TABLE 3.3.11: Erreurs relatives moyennes des compositions et pression (ou température) calculées pour chaque diagramme de phase.

Composé 1	Composé 2	Composé 3	Type de diagramme	Δy_2	ΔT ou ΔP	Réf.
Acétate d'éthyle	Acide acétique	Acide propionique	T = 50°C	$5,04 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	[12]
Acétate d'éthyle	Méthanol	Eau	P = 1 atm	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$1,04 \cdot 10^{-2}$	[13]

Les figures 3.3.15 et 3.3.16 comparent les résultats obtenus avec UNIQUAC aux données expérimentales indépendantes de l'identification.

3.3.2.4 Conclusions et perspectives

Le modèle UNIQUAC représentatif des équilibres rencontrés dans le procédé entre le milieu modèle et l'acétate d'éthyle a été complété avec les équilibres liquide - vapeur entre les composés organiques du milieu modèle et l'acétate d'éthyle. Des données expérimentales issues de la littérature et obtenues par ébulliométrie ont été utilisées pour l'identification des coefficients d'interaction binaire UNIQUAC. Des résultats satisfaisants ont été obtenus et validés grâce à des données d'équilibre multiconstituant.

CHAPITRE 3. SÉLECTION DE SOLVANT D'EXTRACTION ET THERMODYNAMIQUE

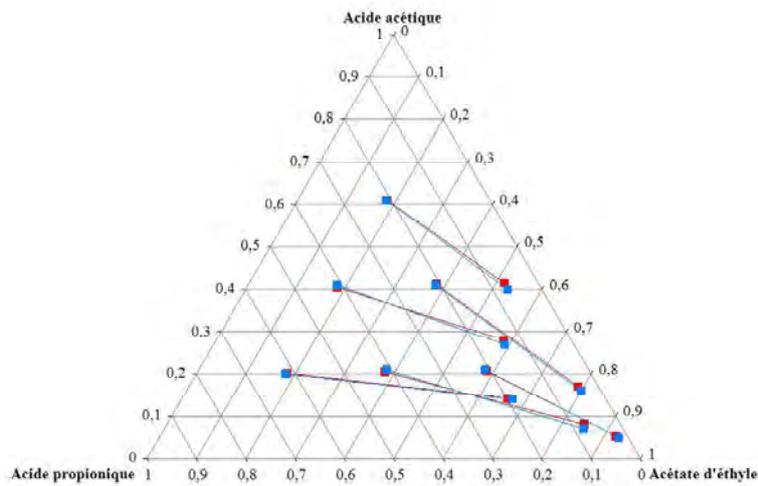


FIGURE 3.3.15: Acétate d'éthyle - Acide acétique - Acide propionique à $T = 50^\circ\text{C}$. Carrés rouges : données expérimentales [12]. Ligne bleue : modèle UNIQUAC.

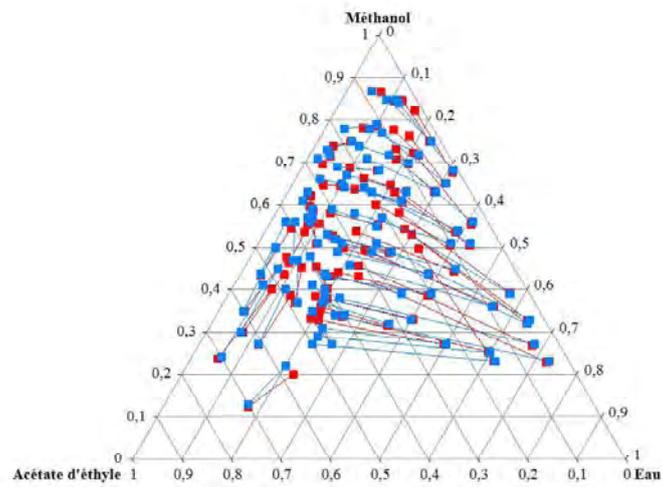


FIGURE 3.3.16: Acétate d'éthyle - Eau - Méthanol à $P = 1\text{ atm}$. Carrés rouges : données expérimentales [13]. Ligne bleue : modèle UNIQUAC.

Conclusions et perspectives

Une définition pour les solvants verts a été proposée dans le cadre de la conception d'un procédé vert et innovant. A partir de cette définition, une méthodologie a été mise en place pour la sélection de solvants. Elle prend en compte les propriétés physiques des solvants et leurs performances pour le procédé de séparation. Les critères physiques fixés dans cette méthode ont pour objectif de faire ressortir les solvants au meilleur potentiel mais restent réalistes. Par exemple, si on refuse d'utiliser des COV ou si on impose une limite trop drastique sur la valeur de certaines propriétés physiques, nous n'aurons aucun candidat.

La méthode des Sphères de Hansen a été utilisée pour pallier le manque d'informations concernant la solubilité des condensats de torréfaction dans les solvants. La sphère de Hansen des condensats a été déterminée expérimentalement puis le logiciel HSPIP a été utilisé afin de comparer les solvants candidats à l'extraction aux condensats de torréfaction. Cette théorie repose sur le principe « qui se ressemble, s'assemble ». Plus les solvants sont proches de la sphère de Hansen des condensats, plus ils présenteront d'affinité avec eux. L'intérêt principal de cette méthode est de limiter le nombre d'expérimentations et aucune méthode analytique n'est requise.

Les critères procédés ont été calculés à l'aide du programme ECOFAS proposé par J. Scilipoti et al [30]. Après comparaison des solvants candidats, il apparaît que le solvant au meilleur potentiel pour la conception du procédé de séparation est l'acétate d'éthyle, dont les performances ont été validées expérimentalement. Les impuretés présentes en solution (acétol, acide propionique, alcool furfurylique) sont aussi extraites par l'acétate d'éthyle, ce qui devra être pris en compte dans la conception.

Le modèle UNIQUAC représentatif du comportement à l'équilibre liquide - vapeur du milieu modèle développé dans le chapitre 2 a été étendu aux équilibres liquide - liquide du milieu modèle avec l'acétate d'éthyle et aux équilibres liquide - vapeur des composés organiques du milieu modèle avec l'acétate d'éthyle.

Des données expérimentales issues de la littérature et de l'étude ébulliométrique menée au laboratoire ont été utilisées pour l'identification des coefficients d'interaction

CHAPITRE 3. SÉLECTION DE SOLVANT D'EXTRACTION ET THERMODYNAMIQUE

binaire UNIQUAC et la validation du modèle. Lorsque les données expérimentales n'étaient pas disponibles, des données d'équilibres ont été générées à l'aide du modèle UNIFAC Original.

Les perspectives de ce travail sont la poursuite de l'étude ébulliométrique des équilibres de phase entre les composés organiques du milieu modèle et l'acétate d'éthyle. Dans un premier temps il serait intéressant d'acquérir des données d'équilibre entre l'acétate d'éthyle, le furfural et l'alcool furfurylique à pression atmosphérique puis à pression réduite.

Troisième partie

Application à la conception et à la
simulation du procédé de séparation

Chapitre 4

Stratégie de valorisation des coproduits gazeux issus de la torréfaction du bois

Introduction

Pour envisager la conception du procédé de séparation des condensats de torréfaction, il est important de se poser plusieurs questions sur les produits à valoriser et sur le procédé de séparation :

- Que cherchons-nous à valoriser ? Quelle pureté souhaitons-nous atteindre ?
- Comment considère-t-on le traitement des effluents du procédé ?
- Quel type d'opérations favoriser ?
- Quel enchaînement de ces opérations choisir ?
- Est-il intéressant d'introduire un agent de séparation externe tel qu'un solvant d'extraction ?

Des « règles » de conception et des cas d'études disponibles dans la littérature nous ont aidé à mettre en place une méthodologie de conception afin de répondre à ces différentes questions. Il est important de noter que les procédés proposés dans la littérature s'intéressent principalement à la valorisation des huiles de pyrolyse. Actuellement, nous n'avons répertorié aucune proposition de procédé de valorisation des coproduits issus de la torréfaction du bois.

Dans ce chapitre, une brève synthèse bibliographique des procédés de valorisation des huiles de pyrolyse proposés dans la littérature est présentée. Ensuite le choix de la stratégie de séparation est argumenté.

4.1 Synthèse bibliographique sur la valorisation des huiles de pyrolyses

Les huiles de pyrolyse sont valorisées pour répondre à deux objectifs : l'obtention de biocarburants et la valorisation chimique de composés d'intérêts. La production de biocarburants est un sujet plus récurrent que la valorisation chimique des huiles de pyrolyse, qui apparaît plutôt comme anecdotique. Cette étude bibliographique se limite à l'étude des avantages et inconvénients des différentes opérations unitaires proposées pour la valorisation de composés qui sont aussi présents dans les condensats de torréfaction. Les huiles de pyrolyse et les condensats de torréfaction sont de nature très différente. Les huiles de pyrolyse ont une teneur en composés non hydrosolubles plus importante que les condensats de torréfaction. De ce fait, le premier fractionnement des huiles de pyrolyse consiste en général en une séparation de phase par ajout d'eau [42]. Notons que dans le cas des condensats de torréfaction, ils constituent une phase aqueuse stable et cette étape n'a donc pas lieu d'être dans le procédé de séparation.

4.1.1 Valorisation des composés phénoliques présents dans les huiles de pyrolyse

Les composés phénoliques sont produits en quantités non négligeables lors de la pyrolyse de la biomasse lignocellulosique. Leurs teneurs dépendent de la nature de la biomasse et des conditions de la pyrolyse (température, temps de séjour). En comparaison, les condensats de torréfaction contiennent moins de composés phénoliques, ce qui est principalement dû aux températures atteintes moins élevées dans le cas du procédé de torréfaction. Kim [26] résume les différentes opérations unitaires proposées dans la littérature pour la valorisation des composés phénoliques présents dans les huiles de pyrolyse.

A partir des études de la littérature nous avons répertorié les avantages et inconvénients des différentes opérations unitaires pour la valorisation des composés phénoliques dans le cas des huiles de pyrolyse (cf tableau 4.1.1).

TABLE 4.1.1: Avantages et inconvénients des opérations unitaires mises en œuvre pour la valorisation des composés phénoliques.

Opération unitaire	Avantages	Inconvénients	Références
Extraction liquide-liquide par MIBK	Bonne sélectivité	Difficultés de séparation des composés phénoliques dans le MIBK	[43]
Extraction liquide - CO_2 supercritique	Procédé flexible Faibles niveaux de température (séparation de composés thermiquement instables) Bonne sélectivité	Coût élevé	[44, 45]
Chromatographie	Bonne sélectivité	Faibles débits de production	[46]
Distillation (sous vide, moléculaire, stripping à la vapeur d'eau)	Bonne sélectivité	Important investissement de départ	[27, 47, 48]

Cette étude montre que les opérations unitaires classiques de l'industrie chimique ont été envisagées pour le traitement des huiles de pyrolyse. La difficulté technique majeure ressortant sans surprise réside dans l'instabilité thermique des composés cibles.

Une autre possibilité, proposée dans l'article de revue de Kim [26], consiste en un prétraitement de la biomasse avant la conversion thermique (pyrolyse, torréfaction).

Une étude expérimentale propose un procédé de séparation complet pour la valorisation du syringol (2,6-diméthoxyphénol) à partir d'huiles issues de la pyrolyse du bouleau [25]. Pour cela, le schéma de procédé inclut une étape d'entraînement à la vapeur d'eau et une étape de distillation fractionnée sous vide à 0,7 kPa.

Ensuite, les fractions riches en syringol sont purifiées par extractions successives au pentane, toluène et acétate d'éthyle. La pureté finale du syringol obtenue est de 92,3%. Le taux de récupération du syringol n'est pas précisé dans cette étude.

4.1.2 Valorisation de l'acide acétique, de l'acétol et du glycolaldéhyde présents dans les huiles de pyrolyse

Une étude très complète a été réalisée par Vitasari et al. [14] pour la valorisation chimique des huiles de pyrolyse. Il s'agit à notre connaissance de la seule étude publiée à ce jour proposant la conception et la simulation d'un procédé complet de valorisation chimique des huiles de pyrolyse. Afin d'extraire l'acide acétique, l'acétol (1-hydroxy-2-propanone) et le glycolaldéhyde (2-hydroxyethanal) des huiles de pyrolyse, les auteurs ont proposé un procédé basé sur l'extraction liquide-liquide réactive de ces composés par des amines tertiaires. Une étude expérimentale préliminaire [49] les a conduit à utiliser la tri-n-octylamine (TOA) comme extractant réactif et le 2-éthyl-1-hexanol comme diluant. L'étape d'extraction liquide-liquide réactive est proposée dans le schéma de procédé après l'étape de démixtion de l'huile par ajout d'eau [42] pour limiter la perte d'extractant dans l'huile résiduelle.

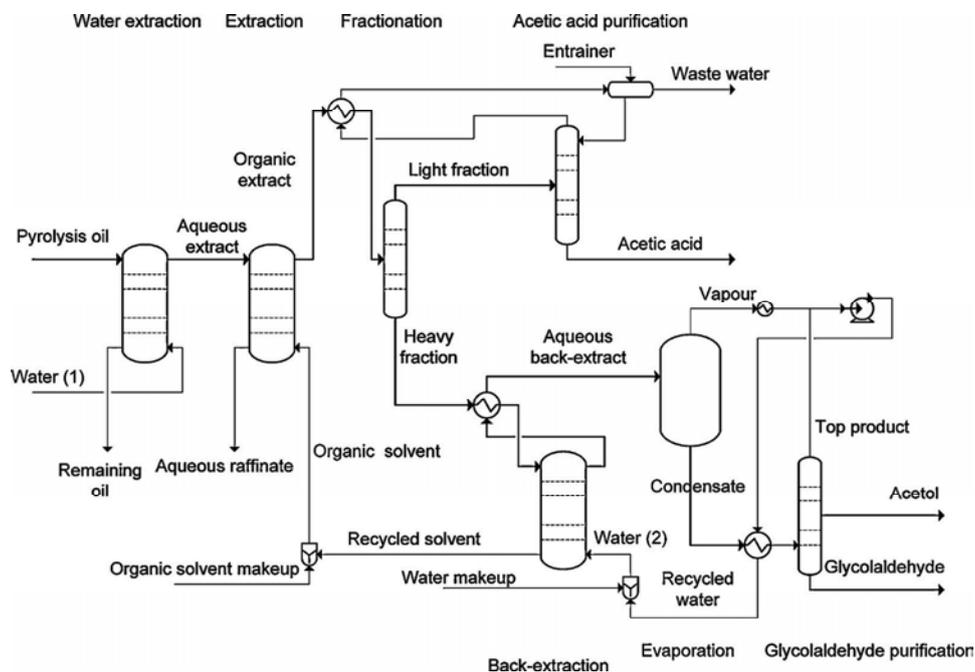


FIGURE 4.1.1: Procédé de valorisation de l'acide acétique, de l'acétol et du glycolaldéhyde proposé par Vitasari et al. [14]

Le schéma de procédé illustré dans la figure 4.1.1 inclut trois étapes d'extraction, trois étapes de distillation, et cinq étapes d'évaporation. Il est important de noter

que les mêmes températures et pressions opératoires sont applicables pour les deux matières premières. Pour les deux matières premières, le procédé conduit à des puretés très similaires : >99,4% d'acide acétique, >99,3% de glycolaldéhyde, et >98% d'acétol.

Enfin, une étude économique du procédé a été proposée pour une capacité de traitement de 200 kt d'huiles de pyrolyse par an. Elle montre qu'un capital d'investissement de 21 millions \$ est nécessaire pour le procédé basé sur les résidus forestiers, et celui basé sur le pin demande un investissement de 23 millions \$.

4.1.3 Conclusions et perspectives

Cette synthèse bibliographique de la valorisation chimique des huiles de pyrolyse nous a montré que les composés majoritairement valorisés sont : l'acide acétique, l'acétol, le glycolaldéhyde, et les composés phénoliques (comme le syringol).

L'ensemble de ces études, principalement expérimentales mais aussi menées par simulation, démontre la faisabilité de la séparation de ce type de matière première. La difficulté majeure consiste à réussir à extraire les composés cibles de l'eau et à ne pas les dégrader thermiquement.

Il est important de noter qu'aucune attention particulière n'a été portée dans ces études pour la conservation du caractère biosourcé des produits, ou encore pour l'utilisation de solvants verts ou au moins non toxiques. Dans l'étude expérimentale proposée par Murwanashyaka et al. [25], le pentane et le toluène utilisés comme solvants de purification sont des composés très inflammables, cancérigènes, mutagènes et reprotoxiques. Quand aux amines tertiaires utilisées dans le procédé de Vitasari et al. [49], il s'agit de composés connus pour être toxiques et demandant beaucoup de précautions lors de leur manipulation. Notons que, de manière un peu étonnante, les aspects sécurité et environnemental ne sont pas pris en compte pour la conception de procédé.

4.2 Définition des objectifs du procédé de séparation et conséquences sur la conception

4.2.1 Objectifs du procédé de séparation

Il a été montré précédemment que de nombreux composés présents dans les condensats de torréfaction peuvent présenter un intérêt industriel (cf. chapitre 1). Ils sont utilisés dans différents secteurs comme l'industrie alimentaire (ex : les acides carboxyliques, l'eugénol...) ou encore comme intermédiaires de synthèse (ex : l'acide acétique, le furfural...). Les cinq composés cibles ont été fixés en collaboration avec les partenaires du projet ANR INVERTO :

- l'eugénol
- l'acide acétique
- le glycolaldéhyde
- le furfural
- le formaldéhyde

Ces composés présentent tous un intérêt commercial. L'acide acétique, le furfural, le glycolaldéhyde et le formaldéhyde sont présents en quantité non négligeable. L'eugénol est un composé minoritaire du procédé, cependant son prix de marché élevé le rend potentiellement intéressant à valoriser. L'étude économique du procédé prévue dans la dernière tâche du projet INVERTO permettra de savoir s'il est intéressant ou non de valoriser tous ces composés.

L'objectif du procédé de valorisation est de séparer les composés cibles avec la meilleure pureté atteignable tout en conservant leur caractère biosourcé¹.

Pour l'eugénol, l'acide acétique, le glycolaldéhyde et le furfural, il s'agit d'atteindre une pureté commerciale (> 99%). Pour le cas particulier du formaldéhyde, l'objectif est d'obtenir une solution de formol commerciale à 37% de formaldéhyde global.

Afin d'obtenir un produit biosourcé de qualité, il est nécessaire d'utiliser des opérations unitaires qui ne dénatureront pas ces molécules. Il est aussi important de

1. On considère qu'un produit est biosourcé lorsqu'au moins 50% de ses atomes proviennent de matière naturelle.

porter une attention particulière aux solvants utilisés. Il est impératif de prendre en compte l'impact du solvant sur la sécurité du procédé. Pour cela, il a été choisi de privilégier les solvants verts, non toxiques pour l'homme et pour l'environnement, et potentiellement biosourcés pour la conception du procédé.

4.2.2 Opérations unitaires privilégiées pour la valorisation des coproduits de torréfaction

Pour répondre au cahier des charges, les contraintes imposées aux opérations unitaires sont liées à :

– **la nature de la matière première.**

Les composés cibles sont dilués dans une phase aqueuse contenant également des impuretés. Les condensats sont réactifs, thermiquement instables, et ils balayent un large spectre de familles chimiques, de masse molaire et de volatilité. De plus, ils contiennent une quantité non négligeable de sucres, composés très instables thermiquement et qui se dégradent facilement sous forme de coke. Cette caractéristique aura un impact majeur sur les niveaux de températures envisageables dans le procédé et les risques d'encrassement de équipements.

– **la nature biosourcée des composés cibles.**

Pour obtenir des composés cibles biosourcés, au moins 50% des atomes de la molécule cible doivent provenir de matière végétale. L'objectif ici est de valoriser les produits existants, sans modification de la matière première. Les condensats de torréfaction ne seront donc pas considérés ici comme des intermédiaires de réaction et ne feront pas l'objet de synthèses chimiques dans la conception du procédé.

– **la sécurité du procédé.**

Le procédé doit être le plus sûr et le plus respectueux de l'environnement possible. Cet aspect est principalement pris en compte dans le choix des solvants du procédé.

Sous ces contraintes, les opérations unitaires candidates à la valorisation des condensats de torréfaction sont :

- les procédés thermiques (distillation, condensation, évaporation)
- les procédés d'absorption gaz-liquide et d'extraction liquide-liquide avec des solvants verts potentiellement biosourcés
- les procédés d'extraction par CO₂ supercritique

- les procédés membranaires
- les procédés avec agent de séparation solide (adsorption, chromatographie)

Sur le même principe que le tableau 4.1.1, le tableau 4.2.1 répertorie les avantages et inconvénients potentiels des différentes opérations unitaires listées ci-dessus.

TABLE 4.2.1: Avantages et inconvénients des opérations unitaires potentiellement utilisées pour la conception du procédé de séparation.

Opérations Unitaires	Avantages	Inconvénients
Procédés thermiques	Puretés élevées atteignables Pas d'ajout de constituant dans le procédé	Faible efficacité énergétique Investissement de départ important Niveaux de température
Procédés d'extraction liquide - liquide	Concentration des solutés dans le solvant Diminution du cout énergétique	Ajout d'un tiers corps à traiter dans le procédé
Procédés d'extraction liquide - CO_2 supercritique	Faibles niveaux de températures pour les composés instables Bonne sélectivité	Coût élevé
Procédés membranaires	Bonne sélectivité Diminution du cout énergétique	Problèmes de colmatages et de durabilité des membranes
Procédés avec agent de séparation solide	Bonne sélectivité	Faibles débits de productions

L'étude de toutes ces possibilités n'étant pas envisageable dans la durée limitée de ce travail, il a été décidé de concevoir le procédé de traitement des coproduits de torréfaction à partir d'opérations thermiques et d'opérations d'extraction liquide-liquide. Les procédés membranaires et les procédés avec agents de séparation solide ne seront pas envisagés ici du fait des problèmes techniques qui peuvent être rencontrés avec ces technologies (colmatage, vieillissement...) pour traiter des mélanges mal connus comme ceux considérés ici.

Nous avons privilégié des procédés « classiques » de l'industrie chimique. Les opérations d'extraction par CO_2 supercritique pourraient être d'un grand intérêt pour le traitement des condensats. Faute de temps, cette technologie n'a cependant pas été considérée ici mais demeure une perspective à ne pas négliger.

4.3 Méthodologie de conception du procédé de valorisation des composés cibles

4.3.1 Principe

La méthodologie appliquée à la conception du procédé de valorisation des coproduits de torréfaction est présentée dans l'organigramme 4.3.1.

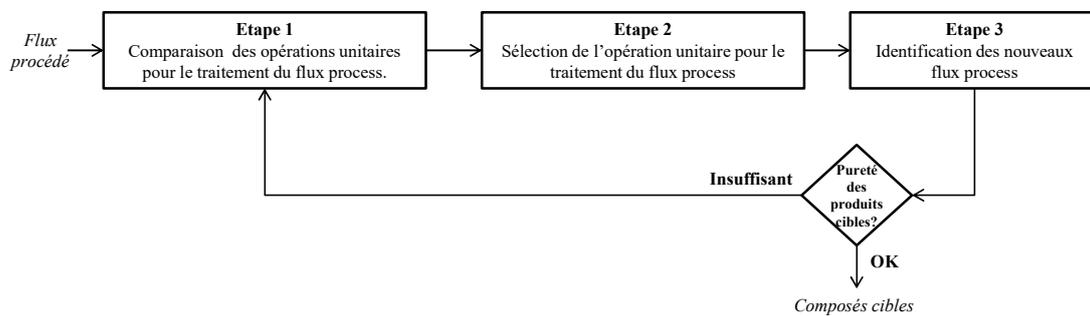


FIGURE 4.3.1: Organigramme de la méthodologie mise en place pour la conception du procédé de séparation.

A chaque étape de traitement du flux procédé, la stratégie de séparation considère méthodiquement toutes les opérations unitaires retenues dans le cadre de cette étude. Elle compare ensuite les objectifs atteints, les avantages, et les inconvénients de l'opération unitaire. Lorsque l'opération conduit à une multiplication du nombre d'effluents à traiter, cette méthode est reproduite sur chacun d'entre eux jusqu'à obtention des composés cibles du procédé avec la pureté souhaitée.

Pour cela, un tableau de comparaison considérant des règles heuristiques de conception pour définir les objectifs, les avantages et les inconvénients de chaque option est dressé pour chaque flux du procédé. Les règles heuristiques de conception de procédé utilisées dans le cadre de notre étude sont les suivantes :

- Commencer la séparation par les constituants les plus facilement séparables : ceux qui présenteront une volatilité nettement différente des autres constituants, ou une affinité particulière pour un solvant.
- Lorsque les constituants ont des affinités très proches, éliminer le diluant (l'eau dans notre cas) pour les concentrer puis les fractionner.

- Si on introduit un nouveau constituant (comme un solvant), celui-ci doit apporter un bénéfice substantiel pour la séparation : concentrer les solutés, faciliter leur séparation, et/ou occasionner un véritable gain énergétique.
- Éviter de mélanger des effluents de composition différentes.
- Éviter de multiplier le nombre d'effluents à traiter.

Enfin, l'opération la plus avantageuse est sélectionnée pour le traitement du flux procédé.

4.3.2 Application de la méthodologie à un cas simplifié

Nous proposons d'appliquer cette méthodologie de conception en prenant pour exemple une version simplifiée des coproduits de torréfaction. En effet, nous verrons par la suite que les coproduits sont classés en quatre catégories selon leur volatilité :

- la classe 1 : les composés incondensables
- la classe 2 : les composés légers
- la classe 3 : les composés intermédiaires
- la classe 4 : les composés lourds

Dans cet exemple, nous prendrons en compte l'eau, composé majoritaire des coproduits, et deux composés minoritaires : un composé intermédiaire (classe 3) et un composé lourd (classe 4). Les propriétés du flux de procédé à traiter (nommé Flux 1) sont les suivantes :

- Pression : 1 atm
- Température : 300°C
- État physique : gaz
- Composés : eau (espèce majoritaire), acide acétique (classe 3) et eugénol (classe 4)

Avant de commencer la conception du procédé de valorisation du Flux 1, il est important de définir les objectifs du procédé. Dans le cadre de cet exemple, nous nous approcherons de notre étude et fixerons comme objectif la valorisation de l'acide acétique et de l'eugénol avec une pureté supérieure à 99%.

4.3. MÉTHODOLOGIE DE CONCEPTION DU PROCÉDÉ

L'entrée du procédé est un effluent gazeux chaud. La seule opération par agent thermique applicable à un effluent gazeux est la condensation. Les procédés avec tiers-corps possibles sont l'absorption gaz-liquide et l'adsorption. La température élevée du Flux 1 (300°C) défavorise l'application de ces opérations à l'entrée du procédé. La première étape du procédé consistera donc à condenser le Flux 1.

Deux possibilités sont envisageables : la condensation totale de l'effluent ou une condensation étagée. Le sous-tableau 4.3.1a classe les composés du Flux 1 par ordre croissant de volatilité et révèle un écart de volatilité important (supérieur à 100°C) entre l'eugénol et les deux autres composés (eau et acide acétique).

Le tableau de comparaison présenté dans le sous-tableau 4.3.1b répertorie les avantages et inconvénients de la condensation totale et de la condensation à deux étages. L'objectif final étant la valorisation des composés cibles, ce tableau de comparaison montre que l'on peut facilement récupérer les composés lourds (ici l'eugénol) par condensation étagée. Il s'agit donc de l'option retenue comme première étape de traitement du procédé de valorisation.

TABLE 4.3.1: Exemple d'application de la méthodologie de conception de procédé.

(a) Échelle de volatilité des composés du Flux 1.

Constituant	Température normale d'ébullition (°C)
Eau	100
Acide acétique	118
Eugénol	254

(b) Tableau de comparaison des opérations unitaires appliqué au Flux 1.

Opération unitaire	Objectifs	Avantages	Inconvénients
Condensation totale (à un étage)	Tout condenser	Un seul flux sortant	Aucune séparation
Condensation à deux étages	Séparer les constituants lourds des autres constituants	Utilisation de l'écart de volatilité entre l'eugénol et le mélange eau/acide acétique pour valoriser l'eugénol	

La figure 4.3.2 présente l'arbre des possibilités pour la conception du procédé de valorisation de l'acide acétique et de l'eugénol.

Trois nouveaux flux sont identifiés : le Flux 2 LIQ correspond à la sortie liquide du premier étage de condensation, le Flux 2 VAP est la sortie vapeur du premier étage de condensation et le Flux 3 est la sortie liquide du deuxième étage de condensation.

Le Flux 2 LIQ est composé d'eugénol. Le calcul de cette condensation partielle permettra de vérifier qu'il est possible de récupérer l'eugénol avec un très bon taux de récupération et une très bonne pureté du fait de l'importante différence de volatilité avec les autres constituants. Le premier objectif du procédé consistant à valoriser l'eugénol est atteint.

Le Flux 2 VAP est un flux vapeur composé d'eau et d'acide acétique, deux espèces condensables, le second étage de condensation est donc une condensation totale qui conduit à la production du Flux 3.

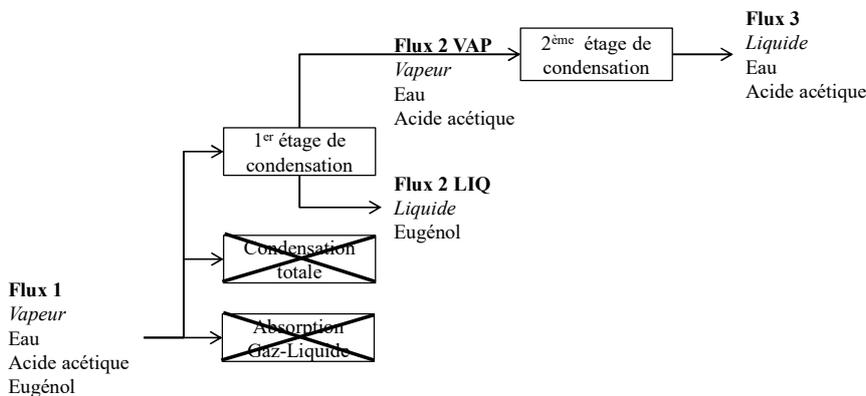


FIGURE 4.3.2: Arbre des possibilités de la conception du procédé de valorisation de l'acide acétique et de l'eugénol.

L'objectif est ensuite de valoriser l'acide acétique présent dans le Flux 3. Pour cela, la méthodologie de conception de procédé est appliquée à ce flux (cf. tableau 4.3.2). Les opérations unitaires envisagées dans le cadre de notre étude sont l'extraction liquide-liquide et les procédés thermiques. Les procédés thermiques envisageables pour le traitement du Flux 3 sont l'évaporation ou la distillation. Évaporer le Flux 3 conduirait à un taux de récupération de l'acide acétique et une sélectivité non satisfaisantes, l'évaporation n'est donc pas une option retenue pour la valorisation de

4.3. MÉTHODOLOGIE DE CONCEPTION DU PROCÉDÉ

l'acide acétique.

TABLE 4.3.2: Tableau de comparaison des opérations unitaires appliqué au Flux 3.

Opération unitaire	Objectifs	Avantages	Inconvénients
Évaporation	Éliminer l'eau	Simplicité	Perte d'acide acétique Faible sélectivité
Distillation	Séparer l'acide acétique de l'eau	Forte sélectivité	Coût énergétique
Extraction liquide - liquide	Séparer l'acide acétique de la phase aqueuse	Diminution du coût énergétique comparé à une distillation Concentration de l'acide acétique dans la phase organique	Perte de solvant dans le résidu aqueux Entrainement d'eau dans la phase organique toxicité potentielle des solvants

Les procédés de séparation du mélange eau/acide acétique par extraction liquide - liquide et par distillation ont été très étudiés dans la littérature. Plusieurs exemples sont proposés dans les tableaux 4.3.3 et 4.3.4, comparant les conditions, les avantages et les inconvénients pour chaque procédé publié. Dans le cas de l'extraction liquide-liquide, de nombreux extractants possèdent les propriétés recherchées : une sélectivité élevée, des coefficients de distribution favorables, ou encore une diminution du coût énergétique. Le principal inconvénient rencontré est la toxicité des solvants, comme pour les cétones ou les composés chloro-carbonés [51, 52]. Au contraire, les esters dibasiques sont des solvants verts et présentent des propriétés de séparation satisfaisantes [53]. Parmi les procédés d'extraction liquide - liquide proposés dans la littérature, l'extraction de l'acide acétique par des esters dibasiques (diméthyl adipate + diméthyl glutarate) est une option retenue pour la conception du procédé de séparation de cet exemple.

Le tableau 4.3.4 répertorie des exemples de procédés de séparation par distillation du mélange eau/acide acétique proposés dans la littérature. Il est connu que le diagramme d'équilibre liquide-vapeur du binaire eau/acide acétique présente un pincement proche de l'eau pure (cf. figure 4.3.3). Du fait de ce pincement, un grand nombre d'étages théoriques est nécessaire pour séparer l'eau de l'acide acétique par distillation simple, cette option n'est pas praticable à l'échelle industrielle.

TABLE 4.3.3: Exemples de procédés de séparation par extraction liquide-liquide du mélange eau/acide acétique proposés dans la littérature.

Référence	Opération Unitaire	Conditions de séparation	Avantages	Inconvénients
[50]	Extraction liquide-liquide de l'acide acétique avec des composés chloro-carbonés	Extractant : chlorure de méthylène Conditions expérimentales : pression atmosphérique, T = 20°C	Bonne sélectivité	Composés toxiques et CMR
[51, 52]	Extraction liquide - liquide de l'acide acétique avec des cétones	Extractants : 2-butanone, 2-hexanone Conditions expérimentales : pression atmosphérique, température comprise entre 25°C et 45°C	Diminution du coût énergétique par rapport à une distillation simple Solvants sélectifs	Composés toxiques et CMR
[53]	Extraction liquide - liquide de l'acide acétique avec des esters dibasiques (DBE-2)	Extractants : diméthyl adipate + diméthyl glutarate Conditions expérimentales : pression atmosphérique, T = 25°C	Solvants verts, non toxiques, stables, non coûteux Faible coût énergétique Forte sélectivité atteinte (varie entre 1,67 et 21,94)	
[14, 49]	Extraction liquide - liquide réactive avec des amines tertiaires	Extractant : tri-n-octylamine Diluant : 2-éthyl-1-hexanol Conditions expérimentales : pression atmosphérique, T = 20°C	Forte sélectivité Coefficients de distribution favorables (supérieur à 1)	Composés toxiques Difficultés de récupération de l'acide acétique après extraction réactive.

4.3. MÉTHODOLOGIE DE CONCEPTION DU PROCÉDÉ

TABLE 4.3.4: Exemples de procédés de séparation par distillation du mélange eau/acide acétique proposés dans la littérature.

Référence	Opération Unitaire	Conditions de séparation	Avantages	Inconvénients
[54]	Distillation simple	Le binaire eau-acide acétique ne forme pas d'azéotrope mais il forme un pincement proche de l'eau pure (cf. figure 4.3.3)		Non utilisé en industrie car nombre d'étages théoriques nécessaire trop élevé.
[55]	Distillation réactive	Réaction mise en jeu : estérification de l'acide acétique par un alcool en présence de catalyseur Réactifs étudiés : isoamyl alcool, n-butanol Catalyseur : résine échangeuse d'ions (polymères acides)	Diminution du nombre d'étages théoriques par rapport à une distillation simple	Conversion limitée par l'équilibre chimique à cause de l'excès d'eau Ne permet pas d'obtenir de l'acide acétique concentré.
[54]	Distillation azéotro-pique hétérogène	Tiers-corps étudiés : Acétate d'éthyle, n-butyl acétate, acétate d'isobutyle Conditions de la simulation du procédé : pression atmosphérique, azéotrope négatif eau - tiers-corps, température maximale atteinte dans la colonne égale à la température d'ébullition de l'acide acétique (118,01°C), température minimale atteinte dans la colonne égale à la température de l'azéotrope eau - tiers-corps	Excellente sélectivité Diminution du nombre d'étages théoriques Diminution du coût annuel total (TAC) jusqu'à 55% en utilisant l'acétate d'isobutyle comme tiers-corps au lieu d'une colonne de distillation simple Tiers-corps non toxiques	

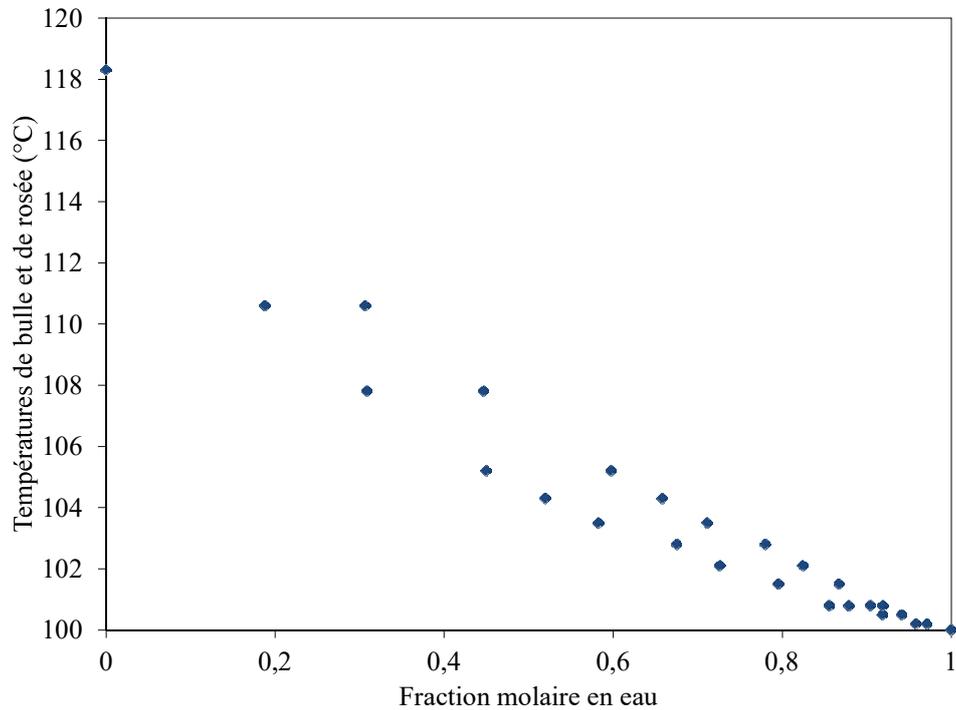


FIGURE 4.3.3: Équilibre liquide - vapeur du binaire eau - acide acétique à $P = 1$ atm [15].

La distillation réactive par estérification de l'acide acétique et la distillation azéotrope hétérogène sont deux options qui permettent de diminuer significativement le nombre d'étages théoriques de la colonne et ainsi son coût énergétique. L'inconvénient de la distillation réactive par estérification est que la conversion de l'acide acétique est limitée par l'équilibre chimique à cause de l'excès d'eau présent dans la colonne [55]. Elle ne permet pas d'obtenir de l'acide acétique concentré.

Notre objectif étant de valoriser l'acide acétique avec la meilleure pureté atteignable, la distillation réactive n'est pas retenue pour la conception du procédé. La distillation azéotrope hétérogène en utilisant l'acétate d'isobutyle comme tiers-corps réponds aux critères recherchés pour la conception du procédé de valorisation. Cette opération nous permet d'obtenir de l'acide acétique pur et le solvant utilisé (l'acétate d'isobutyle) est un solvant vert. Nous pensons qu'il est intéressant de retenir cette voie pour la conception du procédé.

4.3. MÉTHODOLOGIE DE CONCEPTION DU PROCÉDÉ

La figure 4.3.4 schématise l'application de la méthodologie de conception au procédé de valorisation de l'acide acétique et de l'eugénol à l'aide d'un arbre des choix.

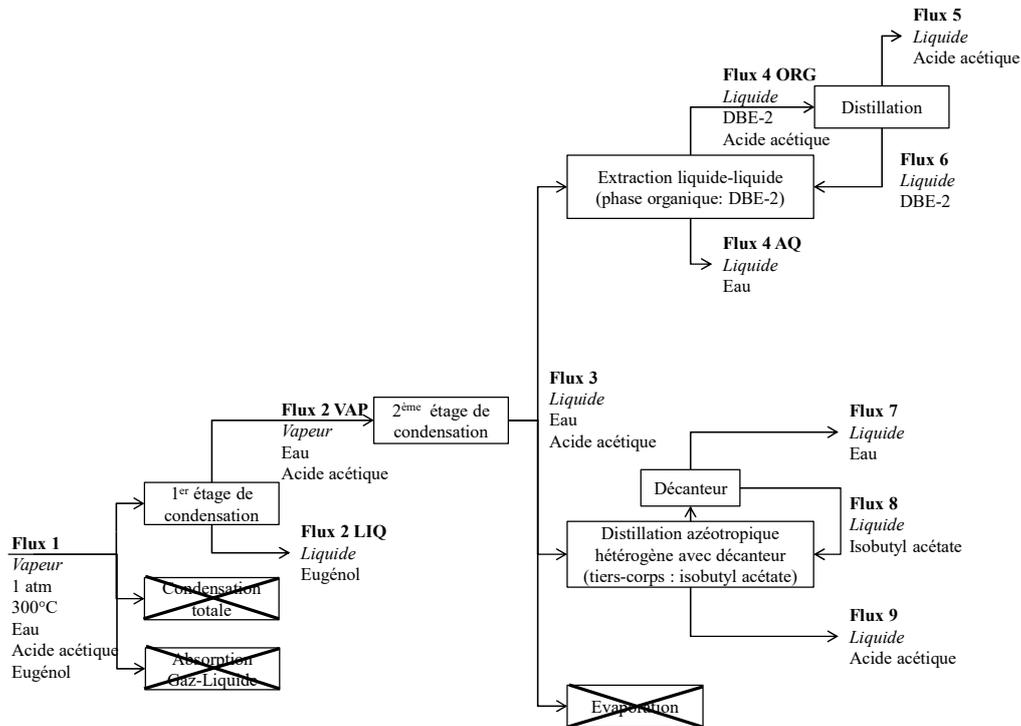


FIGURE 4.3.4: Arbre des possibilités pour la conception du procédé de valorisation de l'acide acétique et de l'eugénol.

L'eugénol est obtenu à la sortie de la première opération unitaire : le premier étage de condensation (Flux 2 LIQ).

Deux voies sont proposées pour la valorisation de l'acide acétique :

- la première option comprend une étape d'extraction liquide-liquide par des esters dibasiques (DBE-2) et une étape de distillation pour séparer l'acide acétique (Flux 5) de la phase organique et recycler le solvant (Flux 6).
- la seconde option comprend une étape de distillation azéotropique hétérogène par un tiers-corps, l'acétate d'isobutyle. Un décanteur en tête de colonne permet de séparer l'eau et l'acétate d'isobutyle. La phase organique peut ainsi être recyclée dans la colonne de distillation (Flux 8). L'acide acétique est obtenu en pied de colonne (Flux 9).

L'enchaînement des opérations unitaires du procédé de valorisation étant maintenant déterminé, une des options de valorisation de l'acide acétique pourra être choisie après simulation et comparaison des deux schémas de procédés.

Cet exemple montre l'application de la méthodologie de conception de procédé à un mélange simplifié par rapport aux coproduits de torréfaction du bois. Il conduit à un arbre des possibilités composé de deux voies possibles et de quatre opérations unitaires : une étape de condensation à deux étages, une étape de distillation azéotrope hétérogène avec un décanteur, une étape d'extraction liquide-liquide et une étape de distillation simple.

Cette méthode de conception rigoureuse permet de limiter le nombre de voies de séparation envisagées en respectant les objectifs finaux du procédé et les contraintes imposées par la nature de la matière première, mais aussi par les mesures de sécurité et environnementales pour le choix des solvants introduits dans le procédé.

4.4 Application de la méthodologie pour la conception du procédé de valorisation des coproduits de torréfaction du bois

L'objectif est de valoriser en tant que molécules biosourcées : l'acide acétique, l'eugénol, le glycolaldéhyde et le furfural, avec les meilleures puretés atteignables ainsi que le formaldéhyde sous forme de solution de formol commercial.

Deux types d'opérations unitaires ont été sélectionnées en accord avec cet objectif et avec la nature complexe de la matière première : les procédés par extraction et les procédés thermiques. La conception de ces opérations unitaires a été soumise à des contraintes pour le traitement des coproduits de torréfaction. Les solvants utilisés pour les procédés d'extraction liquide - liquide doivent être verts et potentiellement biosourcés. De plus, une attention particulière a été portée aux composés thermiquement instables en limitant les niveaux de températures dans les différentes opérations unitaires.

4.4.1 Première étape de séparation en sortie du torréfacteur

Les coproduits de la torréfaction du bois sont produits sous la forme d'un flux gazeux chaud (300°C). Les opérations unitaires envisageables pour le traitement d'un effluent gazeux sont l'absorption gaz-liquide, la condensation totale et la condensation étagée. Du fait de la température très élevée de l'entrée, l'absorption gaz-liquide n'est pas considérée comme une option de traitement de l'entrée du procédé. La première étape consistera donc à condenser cet effluent gazeux.

Le tableau 4.4.1 donne les températures d'ébullition et les volatilités relatives des constituants du milieu modèle (que nous avons défini au chapitre 1) par ordre croissant de volatilité afin de définir si certains produits sont plus « faciles » à séparer que les autres. A priori, les coproduits de torréfaction peuvent être classés en quatre catégories de composés :

- **la classe 1 : les composés incondensables**

le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone

– **la classe 2 : les composés légers**

le formaldéhyde et le méthanol

– **la classe 3 : les composés intermédiaires**

l'eau, les acides carboxyliques (acide acétique, acide formique, acide propionique), le glycolaldéhyde, l'acétol et les furanes (furfural et alcool furfurylique)

– **la classe 4 : les composés lourds**

l'eugénol et les sucres

TABLE 4.4.1: Échelle de volatilité du milieu modèle.

Classe de volatilité	Constituant	Température d'ébullition à pression atmosphérique du constituant i $\theta_i^{eb}(\text{°C})$	Volatilité relative entre le constituant i et le constituant j $\alpha_{i,j} = \frac{K_i}{K_j}$
Classe 1	Monoxyde de carbone	-191	
	Dioxyde de carbone	-78	>100
Classe 2	Formaldéhyde	-19	4,6
	Méthanol	64	77,9
Classe 3	Eau	100	6,4
	Acide formique	101	3,5
	Acide acétique	118	0,8
	Acide propionique	141	1,3
	Acétol	146	1,8
	Glycolaldéhyde	150	6,0
	Furfural	162	0,02
Classe 4	Alcool furfurylique	170	10,9
	Eugénol	254	38,6
	Sucres	343	> 100

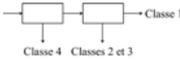
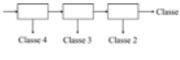
Étant donné sa température d'ébullition (-19°C à pression atmosphérique), on pourrait considérer que le formaldéhyde est un composé incondensable. La partie 2 a montré ses particularités chimiques, il peut être absorbé très facilement en présence d'eau. C'est pour cela qu'il est considéré comme un constituant léger.

Cette répartition des volatilités montre qu'il est possible de commencer la séparation des coproduits de torréfaction dès l'étape de condensation. Le fractionnement des composés lourds (comme les sucres par exemple) par rapport aux autres catégories de composés semble envisageable sans grande difficulté.

4.4. STRATÉGIE DE VALORISATION DES COMPOSÉS CIBLES

Ce pré-fractionnement est d'autant plus intéressant dans le cas des sucres car ils sont très instables thermiquement et forment du coke dès qu'ils sont chauffés, ce qui pourrait poser des problèmes importants dans les opérations unitaires à agent thermique telles que la distillation. Ainsi les distillations seront techniquement plus simples à mettre en œuvre si le flux procédé à traiter ne contient plus de sucres.

TABLE 4.4.2: Avantages et inconvénients de la modulation de la condensation étagée.

Opération unitaire	Objectifs	Avantages	Inconvénients
Condensation à un étage 	Tout condenser	Un seul flux sortant	Dégradation thermique des sucres dans les colonnes de distillation en aval Aucune séparation
Condensation à deux étages 	Séparer les composés lourds (classe 4) des autres composés.	Pas de formation de coke dans les colonnes de distillation en aval Première séparation des espèces condensables	Condenseur techniquement difficile à concevoir
Condensation à trois étages 	Étage 1 : condenser les constituants lourds (classe 4) Étage 2 : condenser les constituants de classe 3 Étage 3 : condenser les constituants les plus légers (classe 2)	Pas de formation de coke dans les colonnes de distillation en aval Première séparation des espèces condensables	Condenseur techniquement difficile à concevoir Partage du formaldéhyde et ses dérivés entre les étages 2 et 3 Multiplication du nombre d'effluents à traiter

Le tableau 4.4.2 propose une comparaison de trois scénarii : la condensation en un étage, deux étages ou trois étages. La différence majeure entre la condensation à deux ou trois étages est la possibilité de fractionner les espèces dites « légères » (classe 2) telles que le formaldéhyde des espèces « intermédiaires » (classe 3).

Cependant le formaldéhyde, considéré comme un constituant léger, a un comportement atypique en solution : il est extrêmement soluble et forme des polymères avec l'eau et le méthanol (cf. chapitre 2). Cela signifie que dès que l'eau est condensée, le formaldéhyde réagit en phase aqueuse et forme des poly(oxyméthylène) glycols. La récupération du formaldéhyde n'obéit donc pas aux lois classiques de condensation mais correspond plutôt à une condensation-absorption réactive du formaldéhyde avec l'eau.

Cette particularité du formaldéhyde diminue considérablement l'intérêt d'une stratégie à 3 étages de condensation. Utiliser trois étages de condensation ne conduirait donc qu'à un partage des constituants et une augmentation inutile du nombre d'effluents à traiter.

Finalement, la stratégie qui nous semble la plus appropriée est une étape de condensation à deux étages. Le premier étage permettra d'éliminer les constituants lourds (sucres, eugénol...) du flux gazeux et le deuxième étage aura pour objectif de condenser tous les autres constituants. Notons que la récupération totale du formaldéhyde sera impossible pour des températures de condensation « raisonnables » ($> 0^{\circ}\text{C}$).

Nous aboutissons donc à la configuration illustrée par la figure 4.4.1.

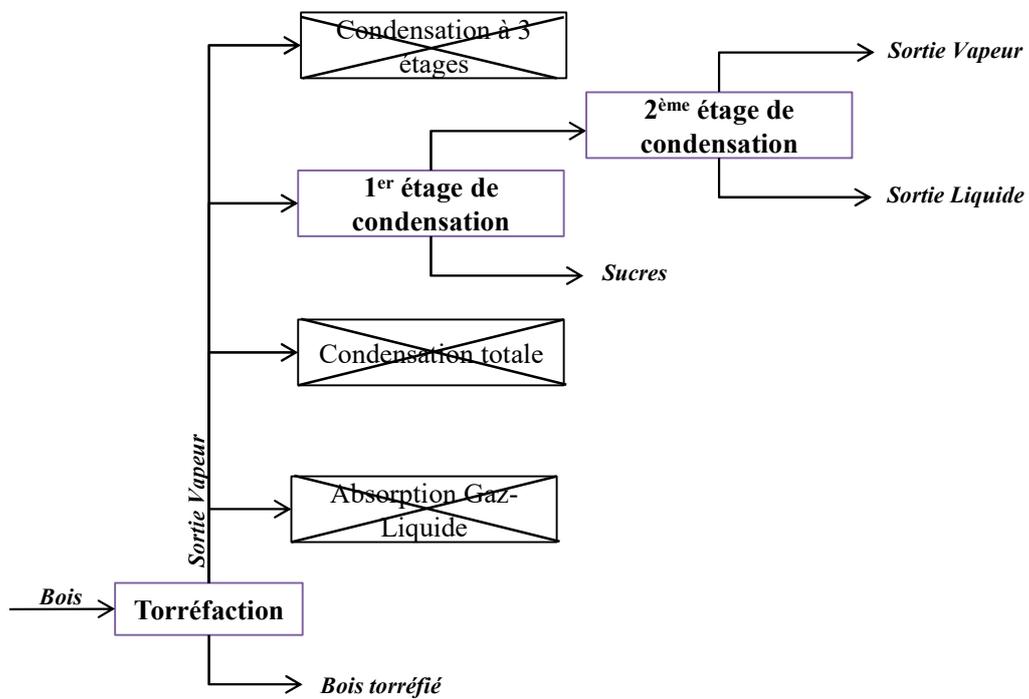


FIGURE 4.4.1: Arbre des possibilités du traitement des coproduits de torréfaction en sortie du torréfacteur.

4.4.2 Traitement du flux procédé vapeur en sortie de condensation étagée

Deux flux sortent du second étage de condensation et doivent être traités : un flux gazeux majoritairement composé d'espèces incondensables et contenant des vapeurs résiduelles de formaldéhyde, et un flux liquide contenant toutes les autres espèces condensables. Nous nous intéressons dans un premier temps au traitement de la phase gaz.

Les taux de récupération des composés cibles en fonction de la température de condensation sont tracés dans la figure 4.4.2.

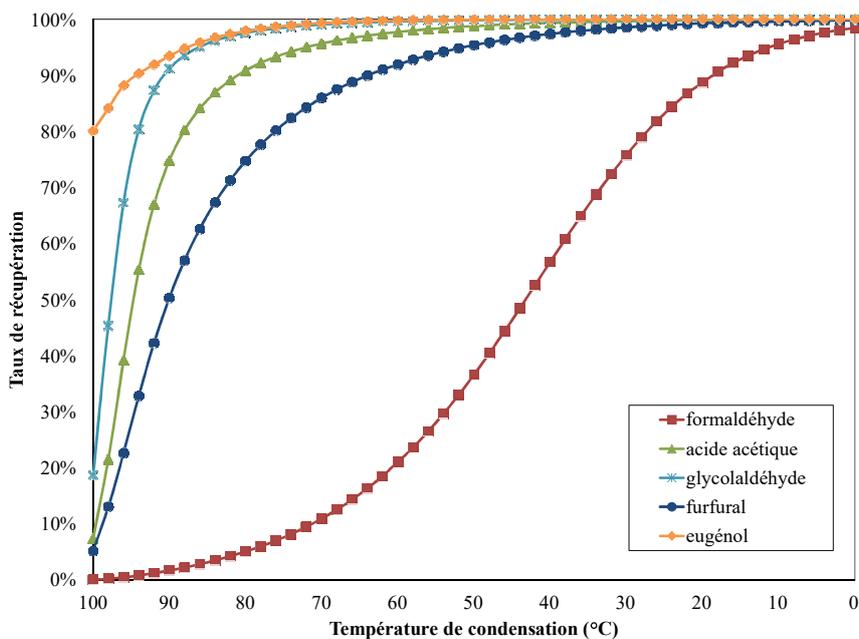


FIGURE 4.4.2: Taux de récupération global des composés cibles en sortie du second étage de condensation en fonction de la température de condensation.

On observe que pour l'acide acétique, l'eugénol, le glycolaldéhyde et le furfural les taux de récupération sont supérieurs à 99% dès que la température de condensation est inférieure ou égale à 25°C. Cela signifie que le flux gazeux en sortie de condensation étagée ne contiendra que des traces de ces composés, ils n'auront pas à être retraités. En revanche, le taux de récupération du formaldéhyde et de ses polymères n'excède

pas 80% à 25°C, sa récupération en sortie gaz de la condensation étagée est donc incontournable.

Dans le procédé industriel de fabrication du formol [56], le formaldéhyde est obtenu par oxydation du méthanol en phase vapeur. Il est ensuite récupéré sous forme de solution aqueuse de formaldéhyde par absorption réactive à l'eau. L'objectif de cette étape dans le procédé industriel est de produire une solution de formol, soit une solution aqueuse de formaldéhyde polymérisé avec une teneur globale en formaldéhyde de 37%, stabilisée par du méthanol.

En effet, le formaldéhyde est gazeux à pression et température ambiantes, il est impossible de condenser le formaldéhyde à des températures raisonnables. Il réagit instantanément en présence d'eau liquide et de méthanol pour former des poly(oxyméthylène) glycols et des poly(oxyméthylène) hémiformals. Il est donc possible de récupérer le formaldéhyde en phase liquide par absorption réactive avec l'eau.

Nous avons choisi d'appliquer cette méthode à la phase gaz en sortie de condensation étagée afin de récupérer le formaldéhyde résiduel. La figure 4.4.3 présente l'arbre des possibilités du traitement des coproduits de la torréfaction. Les incondensables en sortie d'absorption réactive sont composés de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone, ils pourront apporter un appoint d'énergie au procédé.

4.4.3 Traitement du flux procédé liquide en sortie de condensation étagée

La partie la plus importante du procédé consiste à traiter le flux liquide en sortie du second étage de condensation, qui contient la majeure partie des composés cibles du procédé. Les constituants présents sont les suivants : eau, méthanol, formaldéhyde, poly(oxyméthylène) glycols, poly(oxyméthylène) hémiformals, acide formique, acide acétique, acide propionique, acétol, glycolaldéhyde, furfural, alcool furfurylique, eugénol.

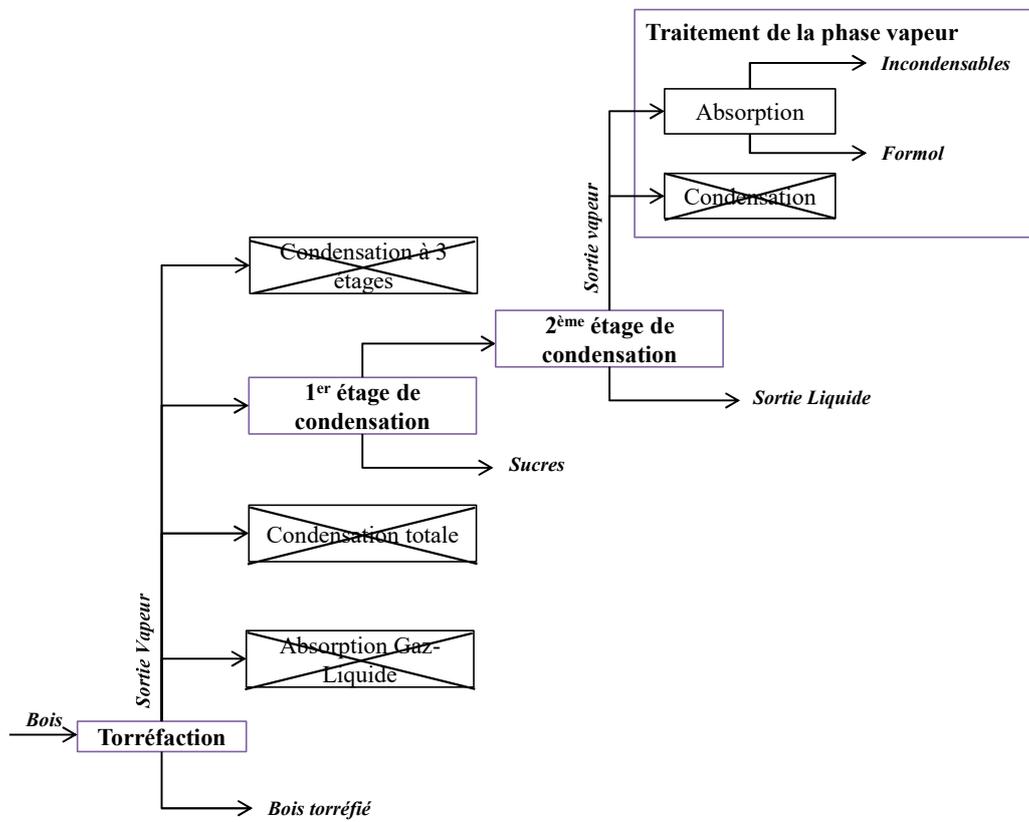


FIGURE 4.4.3: Arbre des possibilités du procédé de valorisation des coproduits de la torréfaction du bois : traitement de la phase vapeur.

Application de la stratégie à la phase liquide en sortie de condensation étagée

Les composés présents dans le flux procédé sont des composés de classe 2 et de classe 3. Le tableau comparatif 4.4.3 des opérations unitaires pour le traitement de la phase liquide en sortie de condensation étagée met en avant l'intérêt de la distillation réactive pour isoler le formaldéhyde. Comme il a été présenté précédemment, le formaldéhyde est une espèce réactive, il intervient dans des réactions équilibrées avec l'eau et le méthanol. Séparer le formaldéhyde et ses dérivés en amont de procédé permettra de limiter leur partage dans les différents effluents dans la suite du procédé.

TABLE 4.4.3: Avantages et inconvénients du traitement du flux procédé en sortie de condensation étagée.

Opération unitaire	Objectifs	Avantages	Inconvénients
Évaporation	Séparer de la phase aqueuse la majorité des composés cibles	Récupération aval moins énergivore des composés cibles par distillation	Pertes de composés d'intérêts dans le flux évaporé Partage du formaldéhyde entre les deux phases Multiplication du nombre d'effluents à traiter
Distillation réactive	Récupérer le formaldéhyde en amont de procédé	Éliminer le problème de la réactivité du formaldéhyde pour la suite du procédé	Conception difficile pour la distillation réactive Ne sépare pas la phase aqueuse des autres composés
Extraction liquide-liquide	Séparer de la phase aqueuse la majorité des composés cibles	Concentrer les composés cibles dans le solvant Récupération aval moins énergivore des composés cibles par distillation	Partage du formaldéhyde entre les deux phases Multiplication du nombre d'effluents à traiter

Ainsi, la première étape à considérer après la condensation étagée est la distillation réactive du flux procédé (cf. figure 4.4.4).

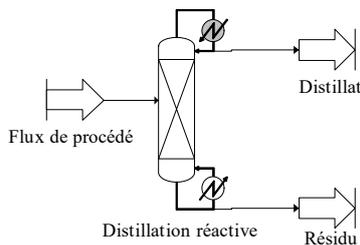


FIGURE 4.4.4: Colonne de distillation réactive.

Application de la stratégie au distillat de la distillation réactive

Au vu de l'échelle de volatilité des composants, le distillat en tête de colonne sera majoritairement composée du système eau - méthanol - formaldéhyde. Afin de produire une solution commerciale de formol à 37%, il sera certainement nécessaire d'ajuster la teneur en eau.

Application de la stratégie au résidu de la distillation réactive

Il s'agit d'une phase aqueuse exempte de formaldéhyde et de sucres, elle est donc globalement composée des constituants de volatilité intermédiaire : acétol, acides carboxyliques, glycolaldéhyde, furanes, eugénol. Tous ces composés sont dilués dans l'eau ce qui complique fortement leur récupération. Il n'est plus possible de séparer « facilement » des composés cibles : la prochaine étape est donc l'élimination de l'eau du flux procédé.

Deux voies sont donc possibles : l'élimination de l'eau par opération thermique (évaporation ou distillation) ou par extraction liquide - liquide. Seule la simulation du procédé nous montrera quelle voie est la plus rentable : la stratégie de séparation considèrera donc les deux possibilités.

L'eau étant maintenant le composé le plus volatil du flux procédé. La vaporisation de ce flux d'eau entraînera une forte consommation énergétique du procédé. Le tableau de comparaison des opérations unitaires 4.4.4 montre que la meilleure option thermique est la distillation, pour limiter la perte de composés cibles.

L'autre possibilité est la substitution de l'eau par un autre solvant via l'extraction liquide-liquide. Cette stratégie présente un intérêt majeur : la concentration des

4.4. STRATÉGIE DE VALORISATION DES COMPOSÉS CIBLES

solutés dans un solvant plus facile à évaporer, donc un cout énergétique diminué.

TABLE 4.4.4: Avantages et inconvénients du traitement du flux procédé en sortie de condensation étagée.

Opération unitaire	Objectifs	Avantages	Inconvénients
Évaporation	Séparer de la phase aqueuse la majorité des composés cibles	Récupération aval moins énergivore des composés cibles par distillation	Pertes de composés d'intérêts Coût énergétique
Distillation	Supprimer l'eau Récupérer les composés cibles	Concentration des composés cibles en pied de colonne	Coût énergétique Multiplication du nombre de colonnes de distillation
Extraction liquide-liquide	Séparer de la phase aqueuse la majorité des composés cibles	Concentration des composés cibles Diminution du cout énergétique	Perte de solvant et de composés cibles dans le résidu aqueux Entrainement d'eau dans la phase organique

La figure 4.4.5 présente l'arbre complet des possibilités pour la conception du procédé. Il détaille les deux possibilités de traitement du flux procédé : la voie thermique et la voie par extraction par solvant.

Procédé de valorisation des coproduits de torréfaction du bois : la voie thermique

La voie thermique considère le traitement du résidu de la distillation réactive par cinq étapes de distillation et potentiellement une étape de précipitation.

Les cinq étapes de distillation présentées dans l'arbre des choix du procédé ont pour objectif de supprimer l'eau du flux procédé, puis d'extraire les composés cibles par ordre de volatilité croissante. Ainsi, le procédé permettra la récupération de l'acide acétique, puis du glycolaldéhyde, du furfural et enfin de l'eugénol.

Une étape de précipitation est potentiellement envisagée dans le procédé. En effet nous avons identifié un brevet sur la récupération du glycolaldéhyde d'effluents issus du traitement thermique de la biomasse lignocellulosique [57]. Il évoque la précipitation du glycolaldéhyde, cependant des conditions très particulières sont requises

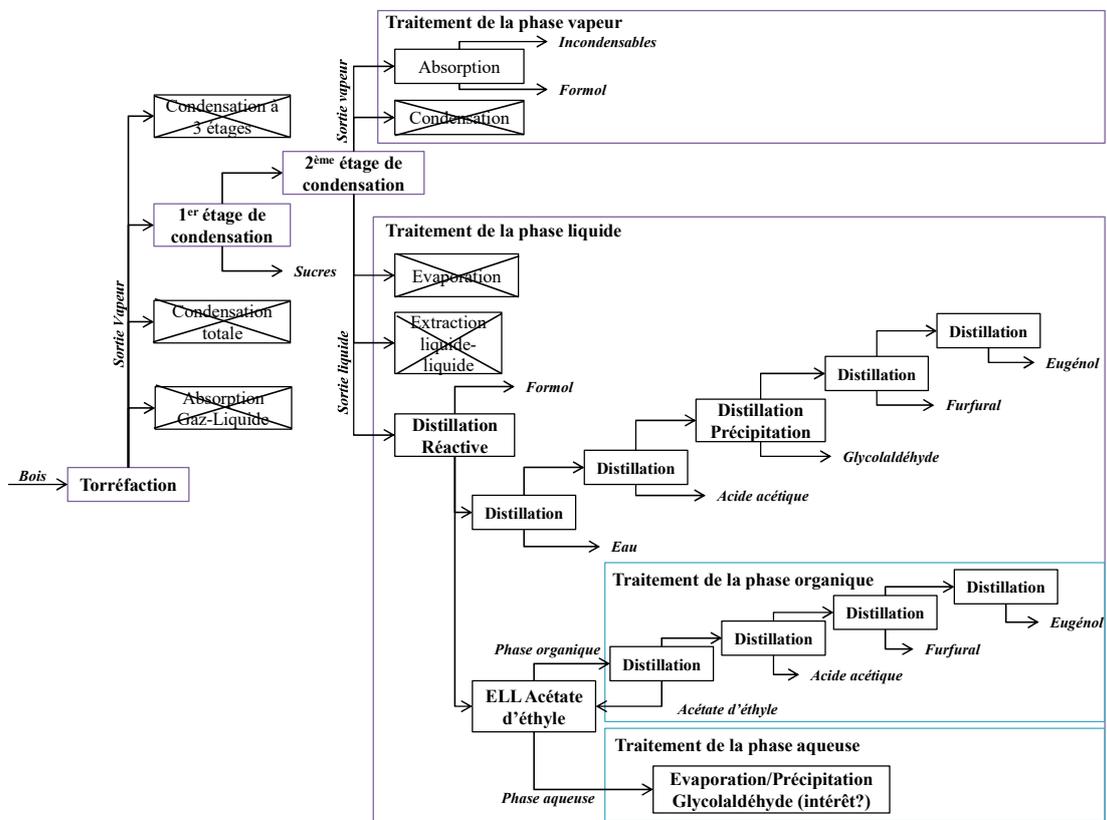


FIGURE 4.4.5: Arbre des possibilités du procédé de valorisation des coproduits de la torréfaction du bois.

pour cela, notamment un anti-solvant pour favoriser la formation de précipité. Les solvants proposés dans cette étude sont le chloroforme et le dichlorométhane. Encore une fois, il s'agit de solvants dangereux pour l'homme et l'environnement, nécessitant beaucoup de précautions de manipulation. Nous n'avons donc pas envisagé cette possibilité pour la récupération du glycolaldéhyde.

Procédé de valorisation des coproduits de torréfaction du bois : la voie « extraction par solvant »

La voie extraction par solvant propose une alternative à la voie thermique pour l'élimination de l'eau du flux procédé. Cette seconde voie considère une étape d'extraction liquide-liquide, quatre étapes de distillation, et potentiellement une étape d'évaporation/précipitation.

L'étape d'extraction liquide-liquide conduit à la formation de deux flux : une phase aqueuse et une phase organique (contenant majoritairement le solvant). La phase organique est riche en composés cibles, qui sont plus concentrés que dans l'eau. Quatre étapes de distillation successives sont proposées pour la régénération et le recyclage du solvant puis la récupération des composés cibles par ordre de volatilité croissante.

La phase aqueuse résiduelle est très appauvrie en composés cibles. Cependant, l'étude menée dans le chapitre 3 sur la sélection du solvant a montré qu'une quantité non négligeable de glycolaldéhyde risque de ne pas être extraite dans la phase organique. Une possibilité serait alors d'évaporer l'eau pour tenter une récupération par précipitation du glycolaldéhyde. Mais dans ce cas, quel serait l'intérêt d'utiliser un solvant pour tout de même évaporer l'eau et alourdir très significativement le coût énergétique du procédé ? Nous avons donc considéré arbitrairement que le glycolaldéhyde résiduel de la phase aqueuse ne ferait pas l'objet d'un traitement dans le procédé de valorisation.

Conclusions et perspectives

Les composés cibles et les objectifs de séparation du procédé ont été fixés en accord avec les partenaires du projet INVERTO. La nature singulière de la matière première a été prise en compte dans tous les choix de conception.

Une méthodologie rationnelle a été proposée pour la stratégie de valorisation des coproduits de la torréfaction du bois. Cette méthodologie est basée sur une synthèse bibliographique de la valorisation chimique des huiles de pyrolyse et différentes règles heuristiques de conception de procédé. Elle a conduit à la proposition de deux voies de séparation : une voie thermique, comprenant cinq étapes de distillation et potentiellement une étape de précipitation, et une voie par solvant, comprenant une étape d'extraction liquide-liquide, quatre étapes de distillation, et potentiellement une étape d'évaporation/précipitation.

Plusieurs autres perspectives de la conception du procédé se dégagent cependant : l'extraction par CO₂ supercritique n'a pas été abordée dans ces travaux. Une étude expérimentale d'extraction par CO₂ supercritique des condensats de torréfaction pourrait apporter les mêmes bénéfices que l'utilisation d'un solvant biosourcé, avec des avantages telles que la non-émission de COV ou une sécurité chimique accrue. La consommation énergétique de ces procédés est comparable à celle de procédés avec agent matière mais les coûts d'investissement sont en général plus élevés. De plus, les exemples à l'échelle industrielle de ces procédés d'extraction au CO₂ supercritique sont rares ce qui ne donne pas de recul sur l'utilisation de cette technologie.

Une autre option a été également brièvement abordée dans ce chapitre : la possibilité de récupérer le glycolaldéhyde par précipitation. De même, une étude expérimentale préliminaire serait nécessaire avant d'aborder la simulation de cette étape en particulier pour identifier de nouveaux anti-solvants plus respectueux de la sécurité du procédé pour la précipitation du glycolaldéhyde.

La simulation de ces deux schémas de procédé pour la valorisation des composés cibles nous montrera en particulier quelle voie conduit aux meilleurs taux de récupération et puretés, et quelle voie est la plus consommatrice d'énergie.

Chapitre 5

Simulation du procédé de séparation des coproduits gazeux issus de la torréfaction du bois

Introduction

Plusieurs étapes de l'étude du traitement des coproduits de torréfaction ont été présentées dans les chapitres précédents. L'étude expérimentale de la composition et des propriétés physico-chimiques des coproduits de torréfaction a permis d'établir un milieu modèle représentatif de ces coproduits (cf. Partie 1). Ce milieu modèle respecte différents critères procédés tels que la représentativité des familles chimiques, les compositions, ou encore l'échelle de volatilité des composés.

Une étape importante de la compréhension du comportement des coproduits de torréfaction est la modélisation du comportement à l'équilibre thermodynamique du milieu modèle. Pour cela, les équilibres liquide-vapeur réactifs du milieu modèle et les équilibres liquide-liquide de ce dernier avec le solvant d'extraction ont été modélisés (cf. Partie 2). La non-idéalité de la phase liquide est représentée par le modèle à coefficients d'activité UNIQUAC, et nous avons identifié les coefficients d'interaction binaires nécessaires à l'utilisation de ce modèle. Les équilibres chimiques du formaldéhyde avec l'eau et le méthanol ainsi que la dimérisation des acides carboxyliques en phase vapeur ont aussi été pris en compte dans la description des équilibres.

Enfin, une méthodologie rigoureuse a été mise en place pour la conception du procédé de valorisation des coproduits de torréfaction (cf. Partie 3). En appliquant cette méthodologie, une stratégie de séparation des coproduits de torréfaction a été choisie et nous a conduit à considérer deux schémas possibles de procédé : un procédé par agent thermique et un procédé incluant une étape d'extraction par solvant vert.

Ce chapitre est l'aboutissement de toute l'étude menée précédemment : la simulation de ces deux schémas de procédé en régime permanent. La simulation a été réalisée à partir des coproduits issus de la torréfaction du pin à 300°C. Dans un premier temps, nous nous intéresserons à la première étape du procédé de valorisation, commune aux deux schémas de procédé : la condensation étagée. Nous présenterons les résultats de simulation et les confronterons aux résultats expérimentaux obtenus à l'aide du système de condensation installé sur le pilote VIBRATO au CIRAD de Montpellier.

Ensuite, les résultats obtenus pour les simulations des deux schémas de procédé seront présentés et comparés. Cette étape de simulation a pour objectif de donner une première indication de la faisabilité des schémas de procédé de valorisation et ils ne seront pas optimisés.

Les hypothèses liées à la simulation des procédés seront présentées. Grâce à cette comparaison nous pourrions déterminer si l'extraction liquide - liquide est d'un apport substantiel ou non au procédé de valorisation.

5.1 Étude de la condensation étagée et comparaison avec les résultats expérimentaux du pilote VIBRATO

5.1.1 Composition de l'effluent gazeux en entrée de procédé de valorisation des coproduits de torréfaction du bois

L'objectif est de traiter un flux à l'échelle industrielle de 5 kt/an de condensats secs. L'effluent gazeux en sortie de torréfacteur est aussi constitué d'eau vapeur. L'expérience montre qu'en sortie de torréfaction, il y a autant d'eau que de condensats secs (soit 10 kt/an).

Pour calculer les débits partiels à l'échelle industrielle, on considère que, pour un composé i , les mêmes proportions seront atteintes dans l'unité industrielle que dans le pilote VIBRATO : $(\frac{D_i}{D_{volatils}})_{VIBRATO} = (\frac{D_i}{D_{volatils}})_{industriel}$.

Le tableau 5.1.1 présente les débits partiels à l'échelle industrielle d'un effluent gazeux en sortie de torréfaction à 300°C de pin préalablement séché calculés sur la base de cette hypothèse.

Déjà, nous pouvons souligner la quantité importante d'eau contenue dans l'effluent gazeux. Cette eau provient non seulement du bois entrant qui n'est pas totalement sec mais aussi des « eaux de torréfaction », c'est à dire de l'eau produite pendant la torréfaction du bois.

TABLE 5.1.1: Composition d'un effluent gazeux issu de la torréfaction de pin séché en considérant les mêmes proportions que celles obtenues sur VIBRATO (2-3% humidité).

Composés	Débits (kg/h)
Dioxyde de carbone	217,09
Monoxyde de carbone	84,42
Eau	641,78
Acide acétique	78,95
Acide formique	25,24
Acide propionique	1,90
Méthanol	18,31
Formaldéhyde	19,77
Furfural	9,61
Alcool furfurylique	24,12
Acétol	49,66
Glycolaldéhyde	59,01
Eugénol	7,49
Sucres	64,74
Volatils totaux	1302,08

5.1.2 Présentation de la condensation étagée

La condensation étagée est la première étape de la valorisation des coproduits gazeux de la torréfaction du bois. Chaque étage de condensation est simulé sous ProSim+ par un module de flash réactif à pression et température de sortie constantes. La pression des flash réactifs est égale à 1 atm, il s'agit de la même pression que celle de la sortie du courant gazeux de torréfaction. Nous considérons que la pression est constante dans les condenseurs.

La figure 5.1.1 illustre le schéma de la première étape du procédé : la condensation étagée.

Les températures de condensation sont choisies en fonction des critères présentés précédemment : l'objectif du premier étage de condensation est de séparer sélectivement les composés lourds, prioritairement les sucres. Le second étage a pour objet de condenser toutes les espèces condensables présentes dans les coproduits.

Pour déterminer les températures des deux étages de condensation, une étude paramétrique de la température de chaque flash réactif a été réalisée. Pour cela, les

5.1. ÉTUDE DE LA CONDENSATION ÉTAGÉE

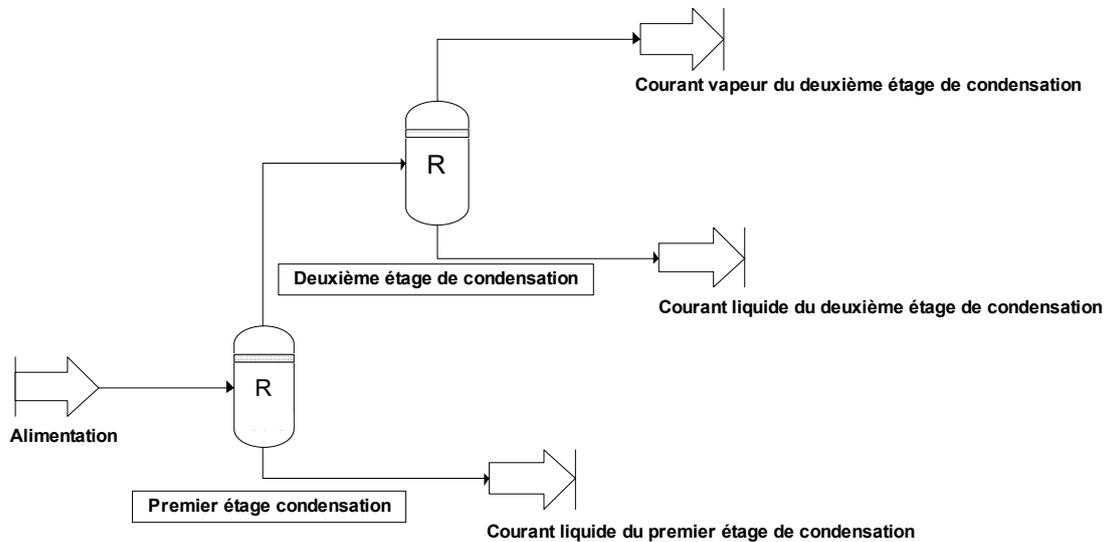


FIGURE 5.1.1: Représentation schématique de la condensation étagée.

taux de récupération des composés ont été tracés en fonction de la température de condensation. Les taux de récupération pour un composé i sont définis dans le tableau 5.1.2.

TABLE 5.1.2: Définition des taux de récupération des composés après condensation.

Taux de récupération	Courant liquide du 1 ^{er} étage de condensation (S_1)	Courant liquide du 2 nd étage de condensation (S_2)
Composé hors formaldéhyde	$\tau_i^{S_1, Liq} = \frac{D_i^{S_1, Liq}}{Q_i^{Alim}}$	$\tau_i^{S_2, Liq} = \frac{D_i^{S_2, Liq}}{D_i^{Alim} - D_i^{S_1, Liq}}$
Formaldéhyde global	$\tau_{FA}^{S_1, Liq} = \frac{D_{FA}^{S_1, Liq} + \sum_{i=1}^5 i \cdot D_{MG_i}^{S_1, Liq}}{D_{FA}^{Alim}}$	$\tau_{FA}^{S_2, Liq} = \frac{D_{FA}^{S_2, Liq} + \sum_{i=1}^5 i \cdot D_{MG_i}^{S_2, Liq}}{D_{FA}^{Alim} - (D_{FA}^{S_1, Liq} + \sum_{i=1}^5 i \cdot D_{MG_i}^{S_1, Liq})}$

Les composés considérés comme « hors formaldéhyde » sont : le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, l'eau, l'acide acétique, l'acide formique, l'acide propionique, le furfural, l'alcool furfurylique, le glycolaldéhyde, l'acétol, l'eugénol, les sucres.

Le taux de récupération du formaldéhyde global est calculé à partir d'un bilan de matière sur le formaldéhyde et prend en compte le formaldéhyde et ses polymères (polyoxyméthylène glycols et polyoxyméthylène hémiformals) ensemble. Les taux de récupération sont calculés par rapport au courant d'alimentation de chaque étage de

condensation.

5.1.3 Étude paramétrique du premier étage de condensation

Rappelons que l'objectif du premier étage de condensation est de récupérer sélectivement les composés lourds et plus particulièrement les sucres présents dans l'effluent gazeux. La figure 5.1.2 illustre les taux de récupération des différents composés présents en entrée. Pour une température comprise entre 140°C et 200°C seuls les sucres et l'eugénol sont significativement condensés.

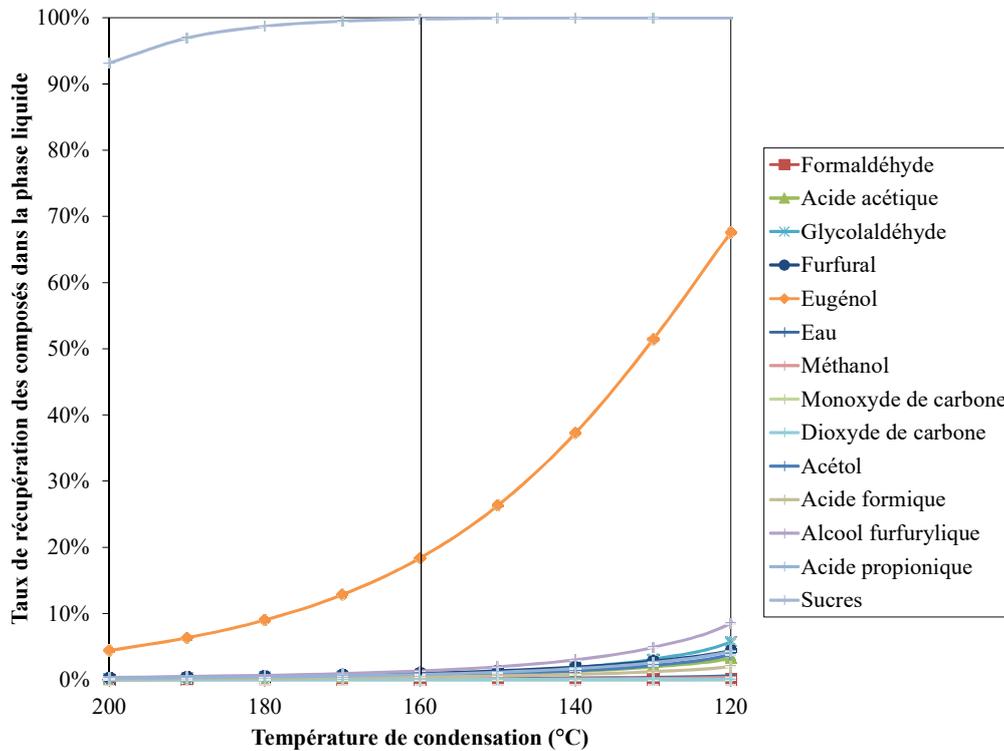


FIGURE 5.1.2: Taux de récupération des coproduits de torréfaction en fonction de la température de sortie du premier étage de condensation.

La température de condensation du premier étage a donc été fixée à 160°C afin de récupérer 100% des sucres et moins d'1% des composés cibles (excepté l'eugénol). Le taux de récupération de l'eugénol est de 18,4% dans ce premier étage de condensation. Il peut ensuite être récupéré par extraction à l'acétate d'éthyle.

5.1.4 Étude paramétrique du second étage de condensation

Les taux de récupération de la sortie liquide du second étage de condensation ont été calculés pour tous les constituants (cf. figure 5.1.3). Il apparaît que quelque soit la température choisie le formaldéhyde, ses dérivés (méthylène glycol et hémiformal) et le méthanol ne seront jamais entièrement piégés, même à basse température. Le formaldéhyde est un composé très volatil et réactif avec l'eau et le méthanol, il est donc plus aisé de le piéger par absorption dans l'eau.

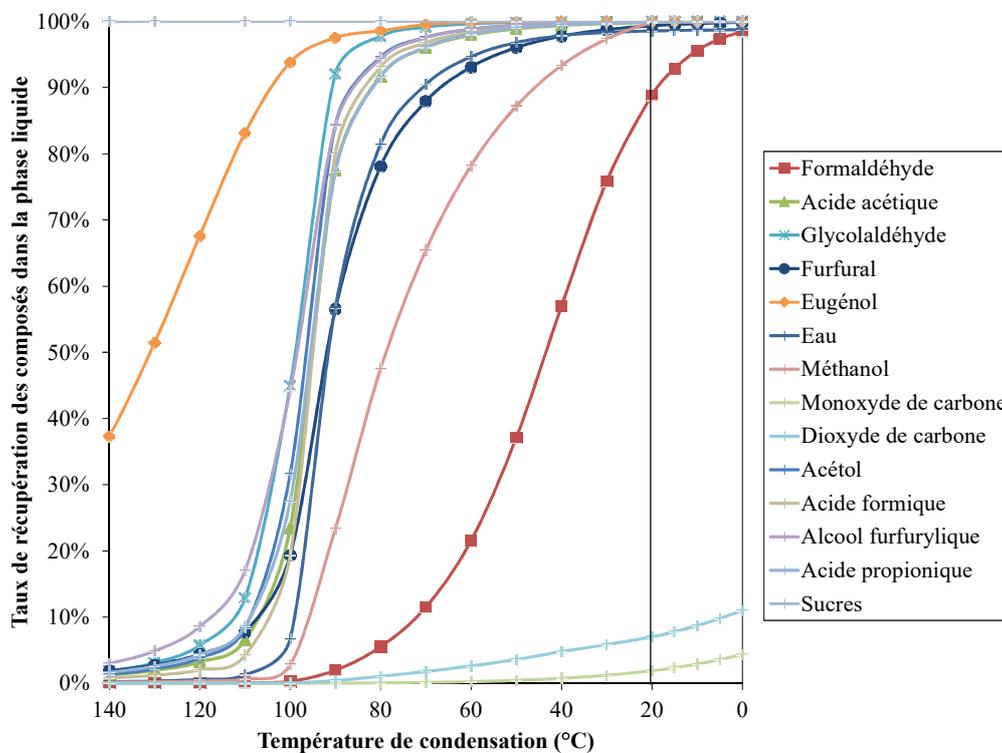


FIGURE 5.1.3: Taux de récupération des coproduits de torréfaction en fonction de la température de sortie du deuxième étage de condensation.

La température de 20°C permet d'atteindre un taux de récupération supérieur à 99% sur tous les constituants cibles, excepté le formaldéhyde. Cette température de condensation est d'autant plus intéressante qu'il ne sera pas nécessaire d'utiliser des fluides réfrigérants pour cet étage de condensation. Un échangeur de chaleur à eau tube - calandres classique pourra être utilisé pour cet étage de condensation.

La température du second étage de condensation est donc fixée à 20°C. Les taux

de récupération calculés par rapport à l'entrée du procédé après les deux étages de condensation sont résumés dans le tableau 5.1.3.

TABLE 5.1.3: Taux de récupération totaux des composés cibles après les deux étages de condensation.

Composé	Taux de récupération
Eugénol	100,00 %
Glycolaldéhyde	99,99 %
Acide acétique	99,83 %
Furfural	99,33 %
Formaldéhyde	88,85 %

On remarque que le taux de récupération du formaldéhyde est plus faible que pour les autres composés cibles. Comme l'a montré la partie précédente, le formaldéhyde est un composé réactif et il est préférentiellement récupéré par absorption réactive dans l'eau, d'où la dernière étape de traitement de la phase gazeuse.

5.1.5 Comparaison avec les résultats expérimentaux de VIBRATO

Un système de condensation étagée a été mis en place sur le pilote de torréfaction VIBRATO du CIRAD, dans le cadre de la thèse de K. Lê Thành [58]. Pour le pilote, la température du fluide de refroidissement du premier condenseur a été fixée à 105°C et celle du second condenseur à -15°C. Ensuite, l'effluent gazeux résiduel est introduit dans un système de barbotage à l'eau refroidie. Le but de ce dernier étage est de récupérer les composés les plus légers par absorption dans l'eau. Il n'est actuellement pas envisageable de confronter les résultats de simulation de l'absorption réactive aux résultats expérimentaux du fait d'incertitudes rencontrées d'un point de vue pratique pour la quantification de l'eau récupérée. La présence de formaldéhyde dans l'eau de barbotage confirme tout de même que les deux étages de condensation ne suffisent pas à récupérer tout le formaldéhyde présent dans les coproduits de torréfaction.

La figure 5.1.4 montre les volumes de condensats obtenus après torréfaction du pin à 300°C dans les deux condenseurs puis après absorption des coproduits de torr-

5.1. ÉTUDE DE LA CONDENSATION ÉTAGÉE

faction. La viscosité observée est décroissante du tube 1 au tube 3. Le premier étage de condensation conduit au produit le plus visqueux puisqu'il contient la majorité des sucres produits pendant la torréfaction.



FIGURE 5.1.4: Photographie des condensats de torréfaction après les deux étages, de K. Lê Thành (CIRAD). A gauche : condensats en sortie du premier étage de condensation. Au milieu : condensats en sortie du second étage de condensation. A droite : condensats issus de l'absorption dans l'eau de l'effluent gazeux sortant des deux condenseurs.

Les figures 5.1.5a et 5.1.5b présentent les taux de récupération des coproduits dans les deux étages de condensation, et le tableau 5.1.4 compare les compositions expérimentales et celles simulées, et les écarts relatifs calculés en sortie des étages de condensation pour chaque composé.

Il est intéressant de remarquer que les résultats de simulation sont globalement proches des résultats expérimentaux. Pour le premier étage de condensation, les différences majeures sont observées pour le formaldéhyde et le méthanol. Il est étonnant de remarquer que du formaldéhyde et du méthanol sont analysés en sortie du premier étage de condensation du pilote alors que la température est élevée. Plus d'eau est condensée expérimentalement que ce que prévoit la simulation. Au contraire, la quantité de sucres obtenues expérimentalement est légèrement inférieure à ce qui a été simulé. 4% des sucres sont récupérés en sortie du second étage de condensation du pilote alors que la simulation considère que tous les sucres sont condensés dans le premier étage. Les résultats de simulation des autres composés organiques sont relativement proches des résultats expérimentaux. En excluant le formaldéhyde et le méthanol, l'écart relatif moyen calculé pour le premier étage de condensation est de

TABLE 5.1.4: Comparaison des compositions expérimentales et simulées en sortie des étages de condensation (Premier étage : 105°C, Second étage : -15°C, P = 1 atm).

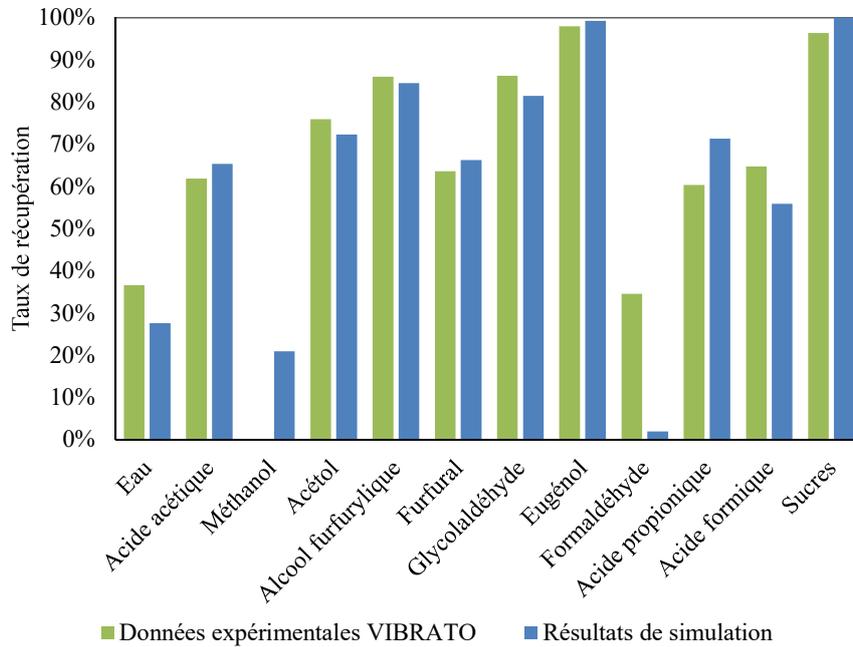
Composé	Premier étage de condensation			Deuxième étage de condensation		
	Résultats expérimentaux	Résultats de simulation	Écarts relatifs	Résultats expérimentaux	Résultats de simulation	Écarts relatifs
Eau	0,447	0,289	43%	0,776	0,762	2%
Acide acétique	0,161	0,191	17%	0,099	0,102	2%
Méthanol	0,000	0,005	200%	0,029	0,019	42%
Acétol	0,097	0,110	13%	0,031	0,042	32%
Alcool furfurylique	0,039	0,051	27%	0,006	0,009	39%
Furfural	0,022	0,026	17%	0,013	0,013	5%
Glycolaldéhyde	0,059	0,072	20%	0,009	0,016	54%
Eugénol	0,052	0,081	45%	0,001	0,001	52%
Formaldéhyde	0,012	0,0005	184%	0,022	0,025	10%
Acide propionique	0,005	0,008	33%	0,004	0,003	15%
Acide formique	0,011	0,010	10%	0,006	0,008	27%
Sucres	0,095	0,156	48%	0,004	0	200%

27%.

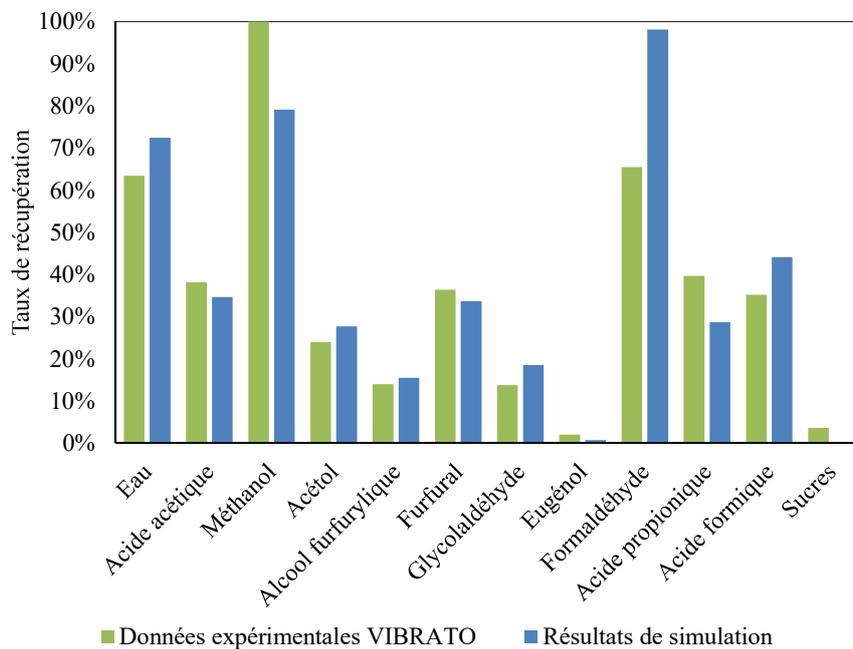
Concernant le second étage de condensation, la comparaison entre les résultats expérimentaux et de simulation sont satisfaisants. Les taux de récupération expérimental et simulé de l'eau sont très proches, ainsi que ceux des composés organiques. Dans le cas du formaldéhyde et du méthanol les taux de récupération diffèrent puisque la simulation considère qu'ils ne sont pas du tout condensés dans le premier étage. Le tableau 5.1.4 montre tout de même que les compositions en formaldéhyde et méthanol expérimentales et simulées sont cohérentes. En excluant les sucres, l'écart relatif moyen pour le second étage de condensation est de 26%, soit du même ordre de grandeur que celui du premier étage de condensation.

Ce résultat est très encourageant quant à la qualité du modèle thermodynamique développé pour représenter le comportement du milieu modèle à l'équilibre liquide - vapeur réactif.

5.1. ÉTUDE DE LA CONDENSATION ÉTAGÉE



(a) Taux de récupération du premier étage de condensation.



(b) Taux de récupération du second étage de condensation.

FIGURE 5.1.5: Comparaison des résultats de simulation aux compositions expérimentales en sortie de condensation étagée (Premier étage : 105°C, Second étage : -15°C, P = 1 atm).

5.1.6 Conclusions et perspectives

L'objectif de la condensation étagée est de permettre la récupération des sucres dans le premier étage de condensation, et des autres composés dans le second étage de condensation. Une étude paramétrique de chaque condenseur a permis de proposer les températures de 160°C et de 20°C pour respecter les spécifications demandées pour les étages de condensation.

Le premier étage de condensation est peu classique puisque son objectif est de condenser des composés en phase vapeur à haute température (300°C). Il paraît inenvisageable à l'échelle industrielle de chauffer un fluide caloporteur afin de « refroidir à chaud ». De plus, les sucres sont des composés visqueux, il faudra donc concevoir un appareil facilement démontable pour le nettoyer régulièrement. Une idée qui demande à être développée est d'utiliser deux tubes coaxiaux et de faire circuler de l'air pour « refroidir » l'effluent gazeux chaud sortant de la torréfaction. Le faible coefficient de transfert de l'air permettrait de diminuer progressivement la température de l'effluent gazeux et condenser préférentiellement les composés lourds.

Le second étage de condensation est plus classique, un échangeur tube-calandre en utilisant de l'eau comme fluide utilité pourrait être envisagé à l'échelle industrielle.

Enfin, nous avons eu la chance de pouvoir confronter les résultats de simulation aux résultats obtenus expérimentalement à l'aide du pilote de torréfaction VIBRATO développé au CIRAD. Les mêmes températures que celles des condenseurs installés sur VIBRATO ont été utilisées pour la simulation. Les résultats obtenus sont globalement satisfaisants et permettent de valider le modèle thermodynamique représentatif des équilibres liquide - vapeur réactifs du milieu modèle.

5.2 *Procédé thermique* de valorisation des coproduits issus de la torréfaction du bois

La stratégie de séparation nous a conduit à considérer deux voies : la première repose sur la séparation par apport d'énergie thermique, et la seconde propose l'intégration d'un solvant avec une étape d'extraction liquide - liquide.

Par simplicité de notation, nous nommerons la première voie de séparation *procédé thermique* et la seconde *procédé extractif*.

5.2.1 Présentation du *procédé thermique* de valorisation

Le *procédé thermique* de valorisation des composés cibles est présenté par la figure 5.2.1 et comprend les opérations unitaires suivantes :

- deux étages de condensation nommés : Condensation étage 1, Condensation étage 2
- un absorbeur réactif nommé : Absorbeur réactif
- une colonne de distillation réactive nommée : Colonne réactive formol
- sept colonnes de distillation nommées : Colonne Eau, Colonne fractionnement intermédiaire, Colonne Acide acétique 1, Colonne Acide acétique 2, Colonne fractionnement lourd, Colonne Glycolaldéhyde, Colonne Eugénol

Les paramètres opératoires du *procédé thermique* sont présentés dans la figure 5.2.2. Il est important de rappeler que l'objectif de cette simulation est de montrer la faisabilité du procédé de séparation.

De ce fait, le procédé proposé dans ce chapitre n'est pas optimisé et des hypothèses arbitraires ont été utilisées pour fixer les paramètres des colonnes, tout en respectant les règles classiques de conception de procédé :

- la pression du procédé de séparation est fixée à 1 atm
- le nombre d'étages théoriques des colonnes de distillation est fixé à 20
- l'alimentation des colonnes de distillation est placée au milieu des colonnes ($NET_{alim} = 10$)

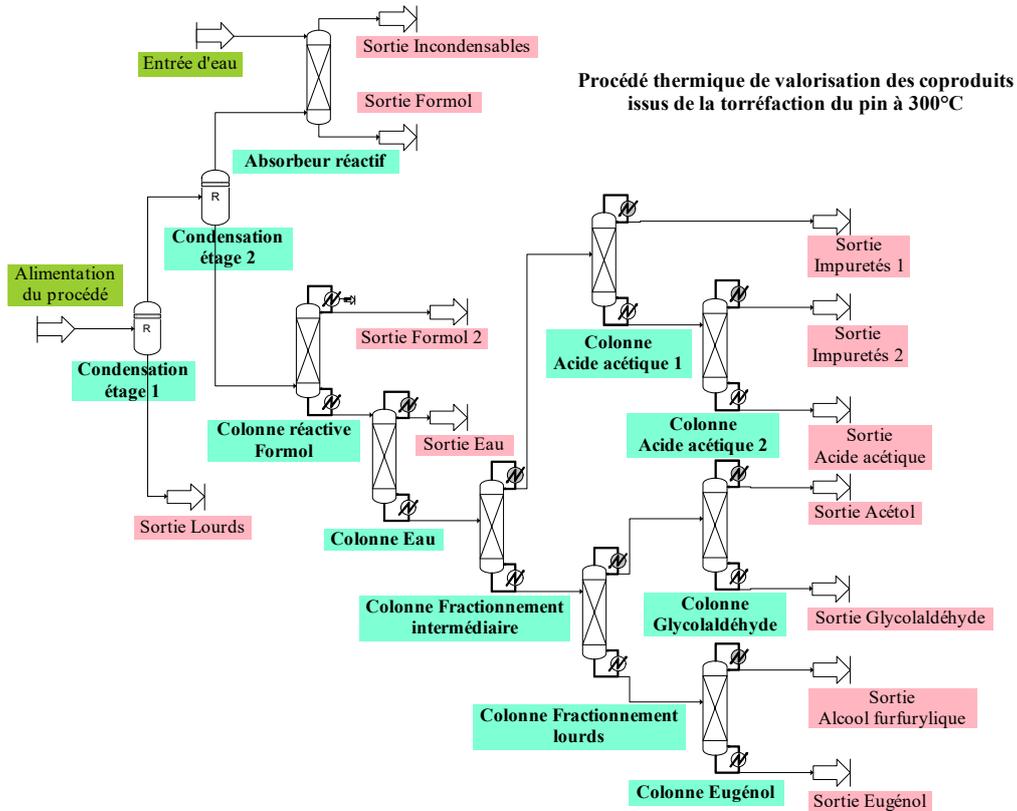


FIGURE 5.2.1: Schéma du *procédé thermique* de valorisation des coproduits issus de la torréfaction du bois.

Certaines colonnes ont nécessité un nombre d'étages théoriques différents pour réussir à atteindre les spécifications demandées. Par exemple, la colonne réactive formol compte 25 étages théoriques.

Les reflux et débits de distillat liquide des colonnes de distillation ont ensuite été paramétrés pour respecter au mieux les spécifications que nous avons fixées.

Il est important de remarquer que le train de colonnes de distillation considéré pour la valorisation des composés cibles n'est pas séquentiel. Nous avons utilisé deux étapes de fractionnement « Colonne fractionnement lourds » et « Colonne fractionnement intermédiaire ». Les composés clés de ces fractionnements ont été choisis sur la base des volatilités relatives les plus élevées. Les spécifications de chaque opération unitaire sont présentées dans le tableau 5.2.1.

Les valeurs ont été choisies afin de respecter les puretés commerciales fixées comme objectifs du procédé tout en ayant les meilleurs taux de récupération globaux pos-

5.2. PROCÉDÉ THERMIQUE DE VALORISATION DES COPRODUITS

sibles. Dans le cas de l'acide acétique, il n'était pas possible d'obtenir une pureté de 0,99 avec une opération unitaire. De ce fait deux colonnes ont été définies avec une pureté intermédiaire de 0,8 pour la première séparation (Colonne Acide Acétique 1) et la pureté commerciale pour la seconde (Colonne Acide acétique 2).

TABLE 5.2.1: Spécifications des opérations unitaires du *procédé thermique*.

Opération unitaire	Objectifs	Spécifications
Condensation étage 1	Condenser les composés lourds	$\tau_{\text{Sucres}} = 100\%$
Condensation étage 2	Condenser tous les composés cibles	$\tau_{\text{composés cibles}} \geq 99\%$
Absorption réactive	Valoriser le formaldéhyde résiduel sous forme de formol commercial Éliminer les traces de COV de l'effluent d'incondensables.	$\tilde{x}_{FA}^{S,LIQ} = 0,37$ $D_{COV}^{S,GAZ} \leq 0,1 \text{ kg/h}$
Colonne réactive formol	Valoriser le formaldéhyde au distillat Récupérer les autres composés cibles dans le résidu	$\tilde{x}_{FA} \leq 0,01$ et $D_{MG}^{\text{Résidu}} \leq 1 \text{ kg/h}$ $\tau_{\text{composés cibles}}^{\text{Résidu}} \geq 90\%$
Colonne eau	Enlever l'eau des espèces condensables Récupérer les autres composés cibles dans le résidu	$x_{EAU}^{\text{Distillat}} \geq 0,99$ $\tau_{\text{composés cibles}}^{\text{Résidu}} \geq 90\%$
Colonne fractionnement intermédiaire	Premier fractionnement des composés en fonction de leur volatilité. Composé clé pour le distillat : acide acétique Composé clé pour le résidu : glycolaldéhyde	$\tau_{\text{Acide acétique}}^{\text{Distillat}} \geq 90\%$ $\tau_{\text{Glycolaldéhyde}}^{\text{Résidu}} \geq 90\%$
Colonne fractionnement lourds	Fractionnement des composés lourds. Composé clé pour le distillat : glycolaldéhyde Composé clé pour le résidu : l'eugénol	$\tau_{\text{Glycolaldéhyde}}^{\text{Distillat}} \geq 90\%$ $\tau_{\text{Eugénol}}^{\text{Résidu}} \geq 90\%$
Colonne acide acétique 1	Valoriser l'acide acétique en pied de colonne	$x_{\text{Acide acétique}}^{\text{Résidu}} \geq 0,8$
Colonne acide acétique 2	Valoriser l'acide acétique en pied de colonne	$x_{\text{Acide acétique}}^{\text{Résidu}} \geq 0,99$
Colonne glycolaldéhyde	Valoriser le glycolaldéhyde en pied de colonne	$x_{\text{Glycolaldéhyde}}^{\text{Résidu}} \geq 0,99$
Colonne eugénol	Valoriser l'eugénol en pied de colonne	$x_{\text{Eugénol}}^{\text{Résidu}} \geq 0,99$

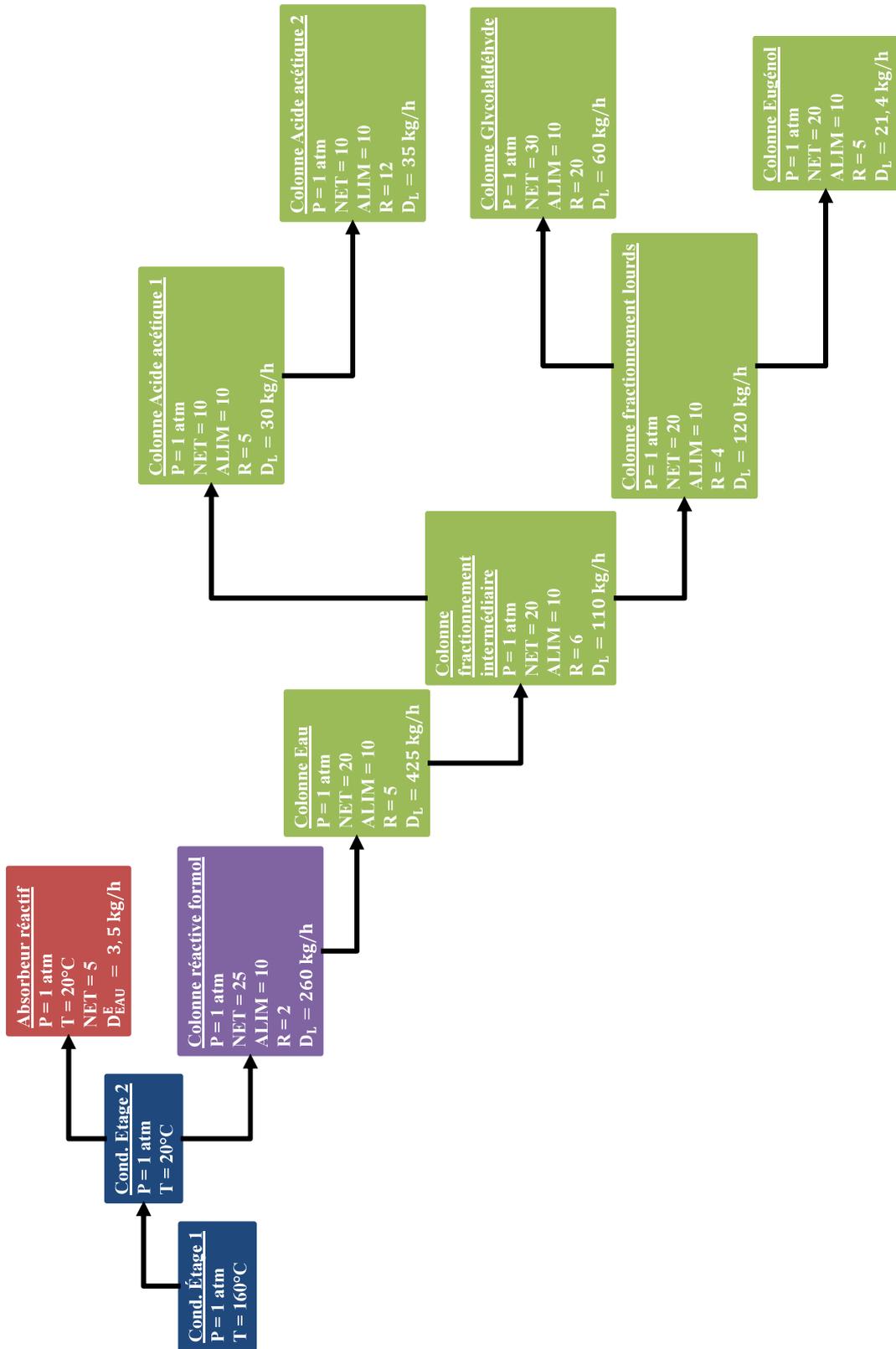


FIGURE 5.2.2: Paramètres opératoires utilisés pour la simulation des opérations unitaires du procédé thermique.

5.2.2 Taux de récupération globaux des composés dans le *procédé thermique*

Les taux de récupération globaux de tous les composés dans les différents courants de sortie S_j du procédé sont présentés dans le tableau 5.2.2. Ils sont calculés par rapport à l'alimentation du procédé :

$$\tau_{i,GLOBAL}^{S_j} = \frac{D_i^{S_j}}{D_i^{alim\,entation\,du\,procédé}} \quad (5.2.1)$$

Le tableau 5.2.3 propose une nomenclature pour simplifier les notations des courants de sortie.

TABLE 5.2.3: Nomenclature des courants de sortie du procédé thermique.

Nom du courant	Numéro associé
Sortie Lourds	S1
Sortie Incondensables	S2
Sortie Formol	S3
Sortie Formol 2	S4
Sortie Eau	S5
Sortie Impuretés 1	S6
Sortie Impuretés 2	S7
Sortie Acide acétique	S8
Sortie Acétol	S9
Sortie Glycolaldéhyde	S10
Sortie Alcool furfurylique	S11
Sortie Eugénol	S12

Les taux de récupération des composés cibles dans les courants de sortie où ils présentent les meilleures puretés sont :

- $\tau_{Acide\,acétique,GLOBAL}^{S8} = 45,63\%$
- $\tau_{Glycolaldéhyde,GLOBAL}^{S10} = 77,34\%$

TABLE 5.2.2: Taux de récupération globaux de tous les composés dans le *procédé thermique*.

	Sortie Lourds	Sortie Inconden- sables	Sortie Formol Formol 2	Sortie Eau	Sortie Impu- retés 1	Sortie Acétol	Sortie Impu- retés 2	Sortie Alcool fur- furylique	Sortie Eugé- nol	Sortie Glycolaldé- hyde	Sortie Acide acé- tique
Eau	0,12%	0,68%	0,23%	66,13%	1,69%		0,79%				0,12%
Méthanol	0,12%	2,33%	0,16%	97,39%							
Formaldéhyde		0,01%	10,97%					1,04%		2,82%	
Acide acétique	0,63%		0,19%	0,99%	15,78%	11,96%	21,32%			2,54%	45,63%
Acétol	0,64%		0,08%			76,68%		0,03%		18,69%	3,69%
Glycolaldéhyde	0,79%		0,01%			20,70%		0,09%		77,34%	1,07%
Acide formique	0,42%		0,14%		26,70%	0,01%					20,77%
Furfural	0,97%	0,52%	0,27%	0,45%							
Alcool furfurylique	1,32%		0,07%	1,99%				83,56%		8,96%	0,28%
Acide propionique	0,79%		0,16%	16,40%	0,64%	13,16%	0,44%	1,41%		39,46%	21,66%
Sucres	100%										
Eugénol	18,88%		9,89%	13,50%				6,67%	51,56%		
Monoxyde de carbone		100%									
Dioxyde de carbone		100%									

5.2. PROCÉDÉ THERMIQUE DE VALORISATION DES COPRODUITS

- $\tau_{Furfural,GLOBAL}^{S5} = 97,69\%$
- $\tau_{Eugénol,GLOBAL}^{S12} = 51,56\%$
- $\tau_{Formaldéhyde,GLOBAL}^{S4} = 85,16\%$

Le composé pour lequel le plus faible taux de récupération est obtenu est l'acide acétique. Le tableau 5.2.2 montre que les courants « Sortie impuretés 1 » et « Sortie impuretés 2 » contiennent respectivement 15,78% et 21,32% de l'acide acétique global. Les colonnes de distillation correspondantes nécessitent une optimisation des paramètres pour améliorer les taux de récupération globaux de l'acide acétique.

De même, on remarque que 18,38% de l'eugénol est récupéré en sortie du premier étage de condensation, dans le courant « Sortie Lourds ». Ce courant contient exclusivement les sucres et l'eugénol. L'eugénol présent dans ce courant pourrait être récupéré par une étape d'extraction à l'acétate d'éthyle. Le courant « Sortie Lourds » est composé de sucres et d'eugénol, il s'agit certainement de la voie qui permettrait de récupérer l'eugénol avec la meilleure pureté dans le procédé.

Il est intéressant de remarquer que de bons taux de récupération sont obtenus pour des composés qui n'ont pas été définis comme des cibles du procédé :

- Dans le courant « Sortie Alcool Furfurylique », $\tau_{Alcool\ furfurylique}^{S11} = 83,56\%$ et $w_{Alcool\ furfurylique}^{S11} = 0,94$
- Dans le courant « Sortie Acétol », $\tau_{Acétol}^{S9} = 76,68\%$ et $w_{Acétol}^{S9} = 0,63$

De plus, une pureté satisfaisante est obtenue pour l'alcool furfurylique. En premier lieu nous ne l'avions pas considéré comme composé cible du procédé. Au vu des résultats de simulation, sa valorisation pourrait aussi être considérée pour l'analyse technico-économique du procédé.

5.2.3 Résultats du *procédé thermique* obtenus pour les composés cibles

Les débits massiques, les puretés massiques, et les taux de récupération des composés cibles pour chaque opération unitaire sont présentés dans les figures 5.4.11 à 5.4.16 de l'annexe 5.1.

Les taux de récupération en sortie j des opérations unitaires k sont calculés dans cette partie pour chaque composé i par rapport aux entrées des opérations unitaires k .

$$\forall j \in [1, n_{sortie}], \tau_{i,k}^j = \frac{D_{i,k}^j}{D_{i,k}^{entrée}} \quad (5.2.2)$$

Avec n_{sortie} le nombre de courants de sortie pour chaque opération unitaire. Les taux de récupération globaux des composés cibles dans les courants de sortie présentés dans la section précédente sont rappelés dans les différentes figures de l'annexe 5.1.

La figure 5.2.3 présente les débits partiels de tous les composés obtenus à partir bilans de matières sur le procédé thermique.

5.2.3.1 Acide acétique

L'acide acétique avec la meilleure pureté est obtenu dans le courant « Sortie Acide acétique ». Le tableau 5.2.4 présente la composition du courant « Sortie Acide acétique ». La pureté massique du produit final est 0,80 et les impuretés principales sont : l'acide formique, l'acétol, l'eau et le glycolaldéhyde.

TABLE 5.2.4: Composition du courant « Sortie Acide acétique ».

Composés	Fractions massiques
Acide acétique	0,802
Acide formique	0,116
Acétol	0,041
Eau	0,017
Glycolaldéhyde	0,014
Acide propionique	0,009
Alcool furfurylique	0,001

5.2. PROCÉDÉ THERMIQUE DE VALORISATION DES COPRODUITS

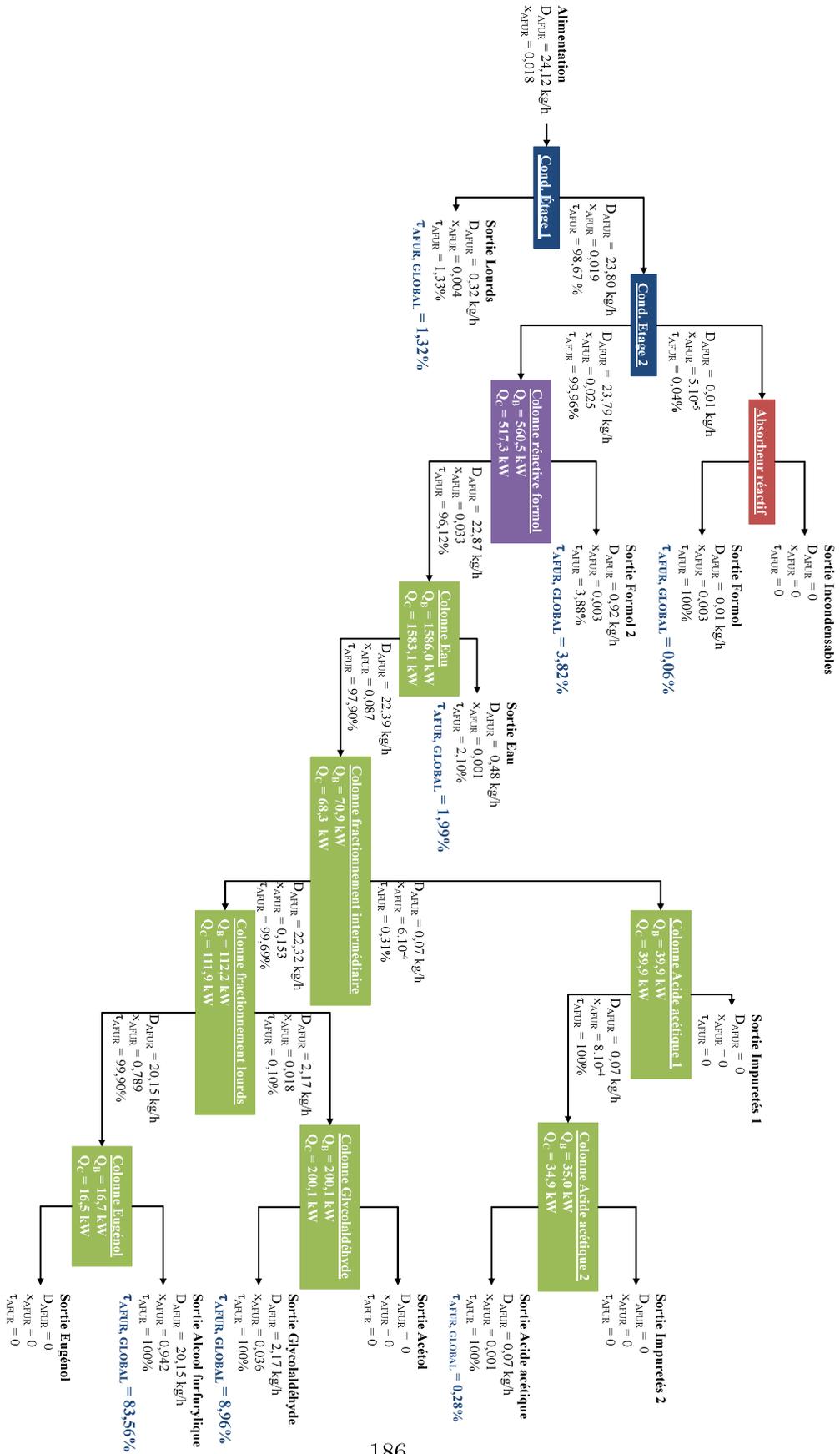


FIGURE 5.2.3: Bilans de matière sur tous les composés du procédé thermique.

Le taux de perte en acide acétique dans le résidu de la colonne fractionnement intermédiaire est proche de 15%. Or l'objectif de cette colonne est de récupérer un maximum d'acide acétique dans le distillat. Cette étape est responsable d'une perte importante d'acide acétique pour la valorisation.

Deux colonnes de distillation nommées « Colonne Acide acétique 1 » et « Colonne Acide acétique 2 » ont été nécessaires pour purifier l'acide acétique. Les débits d'alimentation de ces colonnes sont faibles (respectivement 65,3 kg/h et 52,8 kg/h), nous avons donc choisi de diminuer le nombre d'étages théoriques à 10 pour chaque colonne.

Les résultats obtenus pour ces colonnes peuvent être améliorés par une étude approfondie de la récupération de l'acide acétique dans un mélange d'acides carboxyliques.

5.2.3.2 Glycolaldéhyde

La pureté massique du produit final dans le courant « Sortie Glycolaldéhyde » est de 0,761. Le glycolaldéhyde se disperse peu dans le procédé, les taux de récupération de chaque opération unitaire sont supérieurs à 98% sauf pour la colonne Glycolaldéhyde.

TABLE 5.2.5: Composition du courant « Sortie Glycolaldéhyde ».

Composés	Fractions massiques
Glycolaldéhyde	0,761
Acétol	0,155
Alcool furfurylique	0,036
Acide acétique	0,033
Acide propionique	0,012
Méthylène glycol	0,003

L'objectif de cette colonne est de purifier le glycolaldéhyde. Ce premier résultat montre qu'il est envisageable de valoriser le glycolaldéhyde avec une pureté élevée ainsi qu'un taux de récupération global satisfaisant (0,761 ; 77,34%).

5.2.3.3 Furfural

Le furfural est présent en faible quantité dans le procédé ($w_{FUR}^{Alim} = 0,007$). Le furfural est entraîné dans le distillat de la colonne réactive formol. Le distillat de cette colonne contient une grande quantité d'eau et il est connu que le furfural forme un azéotrope avec l'eau.

De ce fait le furfural est récupéré dans l'eau avec une faible pureté massique : $w_{FUR}^{S5} = 0,036$.

Il paraît déraisonnable de considérer la récupération d'une quantité aussi faible de furfural diluée dans l'eau, de ce fait le traitement de cette phase aqueuse n'a pas été envisagé dans ce procédé.

Cette étude préliminaire par simulation montre que le furfural n'est pas une cible aussi simple que prévue à valoriser. En revanche, nous avons remarqué que les résultats obtenus pour l'alcool furfurylique sont satisfaisants pour une valorisation chimique.

5.2.3.4 Alcool furfurylique

Le tableau 5.2.6 présente les compositions du courant « Sortie Alcool furfurylique ». Le taux de récupération global de l'alcool furfurylique dans ce courant est de 83,56%. Peu d'impuretés sont présentes en solution avec l'alcool furfurylique, les principales sont le méthylène glycol et l'eugénol.

TABLE 5.2.6: Composition du courant « Sortie Alcool furfurylique ».

Composés	Fractions massiques
Alcool furfurylique	0,942
Méthylène glycol	0,030
Eugénol	0,023
Glycolaldéhyde	0,003
Acide propionique	0,002

La section 1.2 du premier chapitre montre que l'alcool furfurylique est utilisé dans les domaines de l'alimentaire, des polymères, et aussi comme intermédiaire de synthèse

au même titre que le furfural.

Les résultats satisfaisants obtenus pour la séparation de l'alcool furfurylique (0,942 ; 83,56%) montrent qu'il s'agit d'une cible avec un meilleur potentiel que le furfural.

5.2.3.5 Eugénol

L'eugénol est un composé minoritaire du procédé. Les compositions des courants « Sortie Eugénol » et « Sortie Lourds » sont respectivement présentés par les tableaux 5.2.7a et 5.2.7b. La colonne de distillation Eugénol en aval de procédé a pour objectif la purification de ce composé. La pureté massique finale obtenue est $w_{EUG}^{S12} = 0,93$ et il est intéressant de remarquer que très peu d'impuretés sont en solution avec l'eugénol.

Comme nous l'avons évoqué peu auparavant, il est envisageable d'améliorer sa récupération global en valorisant l'eugénol présent dans le courant « Sortie Lourds » par extraction liquide - liquide dans l'acétate d'éthyle. Un autre solvant pourrait être utilisé pour récupérer sélectivement l'eugénol comme le CO₂ supercritique. Les sucres sont insolubles dans le CO₂ supercritique, ce qui assurerait une pureté élevée de l'eugénol.

TABLE 5.2.7: Compositions des courants de sortie « Sortie Eugénol » et « Sortie Lourds ».

(a) Composition du courant « Sortie Eugénol ».

Composés	Fractions massiques
Eugénol	0,93
Méthylène glycol	0,07

(b) Composition du courant « Sortie Lourds ».

Composés	Fractions massiques
Sucres	0,942
Eugénol	0,020
Eau	0,012
Acide acétique	0,007
Glycolaldéhyde	0,007
Acétol	0,005
Alcool furfurylique	0,005
Acide formique	0,001
Furfural	0,001

5.2.3.6 Formaldéhyde

Le formaldéhyde est valorisé par absorption réactive du formaldéhyde gazeux dans l'eau (courant « Sortie Formol ») et par distillation réactive du courant liquide issu du second étage de condensation (courant « Sortie Formol 2 »).

Les tableaux 5.2.8a et 5.2.8b présentent respectivement les compositions des courants « Sortie Formol » et « Sortie Formol 2 ». La simulation montre qu'il est possible de produire de la formaline commerciale avec une teneur massique globale de 37% de formaldéhyde à partir des coproduits de torréfaction.

TABLE 5.2.8: Composition du courant « Sortie Formol » et « Sortie Formol 2 ».

(a) Composition du courant « Sortie Formol ».

Composés	Fractions massiques
Eau	0,558
Formaldéhyde global	0,370
Méthanol	0,040
Acide acétique	0,007
Acétol	0,008
Acide formique	0,008
Furfural	0,006
Alcool furfurylique	0,003

(b) Composition du courant « Sortie Formol 2 ».

Composés	Fractions massiques
Eau	0,742
Formaldéhyde global	0,164
Méthanol	0,048
Furfural	0,036
Acide acétique	0,003
Alcool furfurylique	0,004
Eugénol	0,003

5.2.4 Étude de la consommation énergétique

La consommation énergétique de chaque colonne de distillation est calculée en divisant sa puissance du bouilleur (Q_B , kW) par le débit massique d'alimentation de la colonne en question (D_{Alim} , kg/s). Les tableaux 5.2.9a et 5.2.9b présentent respectivement les consommations énergétiques de chaque colonne et les consommations totales nécessaires à la production de chaque composé cible.

TABLE 5.2.9: Consommations énergétiques des colonnes du *procédé thermique*.

(a) Consommations énergétiques de chaque colonne de distillation. (b) Consommations énergétiques totales pour la production de chaque composé cible.

Colonne	Q_B (kW)	D_{alim} (kg/s)	Consommation énergétique par kilogramme de matière entrante dans la colonne (kJ/kg _{Alim})	Composés cibles	Consommations énergétiques totales (kJ/kg _{produit})
Colonne réactive formol	560,5	0,261	2147	Acide acétique	$7,97 \cdot 10^5$
Colonne Eau	1586,0	0,189	8391	Glycolaldéhyde	$1,06 \cdot 10^6$
Colonne Fractionnement intermédiaire	70,9	0,071	998	Alcool furfurylique	$2,73 \cdot 10^6$
Colonne Fractionnement lourds	112,2	0,040	2805	Eugénol	$1,39 \cdot 10^7$
Colonne Eugénol	16,7	0,007	2386	Formaldéhyde	$2,69 \cdot 10^5$
Colonne Glycolaldéhyde	200,1	0,033	6064		
Colonne Acide acétique 1	39,9	0,031	1287		
Colonne Acide acétique 2	35,0	0,022	1591		

Pour une molécule cible, la consommation énergétique nécessaire à sa production dans une colonne est calculée en divisant sa puissance du bouilleur (Q_B , kW) par le débit massique de production de cette molécule dans la colonne en question (D_{Cible}^S , kg/s). Enfin, la consommation énergétique totale nécessaire à la production de chaque molécule cible est calculée en sommant les consommations de toutes les colonnes

5.2. PROCÉDÉ THERMIQUE DE VALORISATION DES COPRODUITS

intervenant dans leur valorisation :

$$Q_{TOT,FA} = \left(\frac{Q_B}{D_{FA}^S} \right)_{\text{Colonne réactive Formol}} \quad (5.2.3)$$

$$Q_{TOT,AA} = Q_{TOT,1} + \left(\frac{Q_B}{D_{AA}^S} \right)_{\text{Colonne Acide acétique1}} + \left(\frac{Q_B}{D_{AA}^S} \right)_{\text{Colonne Acide acétique2}} \quad (5.2.4)$$

$$Q_{TOT,EUG} = Q_{TOT,1} + \left(\frac{Q_B}{D_{EUG}^S} \right)_{\text{Colonne frac. lourds}} + \left(\frac{Q_B}{D_{EUG}^S} \right)_{\text{Colonne Eugénol}} \quad (5.2.5)$$

$$Q_{TOT,AFUR} = Q_{TOT,1} + \left(\frac{Q_B}{D_{AFUR}^S} \right)_{\text{Colonne frac. lourds}} + \left(\frac{Q_B}{D_{AFUR}^S} \right)_{\text{Colonne Eugénol}} \quad (5.2.6)$$

$$Q_{TOT,GLY} = Q_{TOT,1} + \left(\frac{Q_B}{D_{GLY}^S} \right)_{\text{Colonne frac. lourds}} + \left(\frac{Q_B}{D_{GLY}^S} \right)_{\text{Colonne Glycolaldéhyde}} \quad (5.2.7)$$

$$\text{Avec : } Q_{TOT,1} = \left(\frac{Q_B}{D_{Cible}^S} \right)_{\text{Colonne Formol}} + \left(\frac{Q_B}{D_{Cible}^S} \right)_{\text{Colonne Eau}} + \left(\frac{Q_B}{D_{Cible}^S} \right)_{\text{Colonne frac. inter.}}$$

Le tableau 5.2.9a montre que la consommation énergétique nécessaire pour supprimer l'eau des coproduits de torréfaction est très élevée (8391 kJ/kg_{Alim}) et représente la majorité de l'énergie nécessaire pour le traitement des coproduits de torréfaction. Ces valeurs seront comparées à la consommation énergétique du second procédé de séparation afin de déterminer si l'extraction liquide - liquide présente un intérêt ou non pour la valorisation des coproduits de torréfaction.

5.2.5 Conclusions et perspectives

Le procédé thermique de valorisation des coproduits de torréfaction comprend deux étages de condensation, un absorbeur et huit colonnes de distillation. Cette première simulation du procédé de séparation a pour objectif de montrer la faisabilité de la valorisation des coproduits issus de la torréfaction du bois. Le tableau 5.2.10 résume les résultats obtenus pour la valorisation de l'acide acétique, du glycolaldéhyde, de l'alcool furfurylique, de l'eugénol et du formaldéhyde. Nous avons d'abord défini le furfural comme composé cible du procédé, il s'avère qu'il est très difficile de l'extraire des condensats. La simulation a montré que ce n'est pas un composé cible viable pour le procédé de séparation.

TABLE 5.2.10: Résultats du *procédé thermique* de valorisation des coproduits de torréfaction du pin à 300°C.

Composé cible	Puretés massiques	Taux de récupération globaux	Taux de production des composés cibles par kilogramme de bois entrant dans le procédé de torréfaction ($\text{kg}_{\text{composé}}/\text{kg}_{\text{bois}}$)
Acide acétique	0,80	45,63%	0,0083
Glycolaldéhyde	0,76	77,34%	0,0105
Alcool furfurylique	0,94	83,56%	0,0047
Eugénol	0,93	51,56%	0,0008
Formaldéhyde	0,37 (formaline)	85,16%	0,0029

En revanche, l'alcool furfurylique conduit à des résultats prometteurs et sa valorisation pourrait être un résultat intéressant de cette simulation. Les valeurs obtenues avec le *procédé thermique* pour la valorisation de l'alcool furfurylique seront comparés aux résultats du procédé avec extraction par solvant. La pureté affichée pour le formaldéhyde peut paraître faible, nous rappelons qu'il est commercialisé sous forme de solution aqueuse de formaldéhyde et de méthanol, nommée formaline, avec une teneur globale en formaldéhyde égale à 37%.

Les taux de production des composés cibles par kilogramme de bois entrant dans le procédé de torréfaction ont aussi été calculés et pourront être comparés aux résultats

obtenus par simulation du procédé incluant une étape d'extraction par solvant vert.

Les taux de production obtenus sont très faibles, ce qui n'est pas étonnant puisque les coproduits gazeux de la torréfaction du bois ne représentent que 30% de la masse entrante de bois. De plus, la majorité des gaz produits pendant la torréfaction sont des gaz incondensables (monoxyde de carbone et dioxyde de carbone) et de la vapeur d'eau. Au final, la part correspondant aux espèces organiques condensables produites pendant la torréfaction par kilogramme de bois entrant dans le procédé est $0,0828 \frac{kg_{Condensables\ organiques}}{kg_{Bois}}$. En comparaison, nous récupérons au total $0,0344 \frac{kg_{Condensables\ cibles}}{kg_{Bois}}$, soit 42% de la matière organique valorisable.

5.3 *Procédé extractif* de valorisation des coproduits issus de la torréfaction du bois

Rappelons que par simplicité de notation, nous avons nommé *procédé extractif* la voie de séparation considérant l'intégration d'un solvant par extraction liquide - liquide.

5.3.1 Présentation du *procédé extractif*

Le *procédé extractif* est présenté sur la figure 5.3.1 et comprend les opérations unitaires suivantes :

- deux étages de condensation nommés : Condensation étage 1, Condensation étage 2
- un absorbeur réactif nommé : Absorbeur réactif
- une colonne de distillation réactive nommée : Colonne réactive formol
- une colonne d'extraction liquide - liquide nommée : Colonne d'extraction
- six colonnes de distillation nommées : Colonne Acétate d'éthyle, Colonne fractionnement 1, Colonne Acide acétique 1, Colonne Acide acétique 2, Colonne Glycolaldéhyde, Colonne Eugénol

Il est intéressant de remarquer que le nombre de colonnes de distillation de ce procédé (sept) est inférieur au nombre de colonnes du procédé thermique (huit), ce qui s'explique par l'utilisation d'une étape d'extraction liquide - liquide. Il n'est plus nécessaire d'évaporer l'eau des coproduits de torréfaction. Les opérations unitaires communes au *procédé thermique* de valorisation des coproduits sont les deux étages de condensation, l'absorbeur réactif et la distillation réactive du formol. Les mêmes paramètres opératoires que précédemment sont utilisés pour ces opérations unitaires. Les paramètres opératoires du procédé avec extraction par solvant vert sont présentés dans la figure 5.3.2.

Comme pour la simulation du *procédé thermique*, il est important de rappeler que l'objectif de cette simulation est de montrer la faisabilité du procédé. La simulation

5.3. PROCÉDÉ EXTRACTIF DE VALORISATION DES COPRODUITS

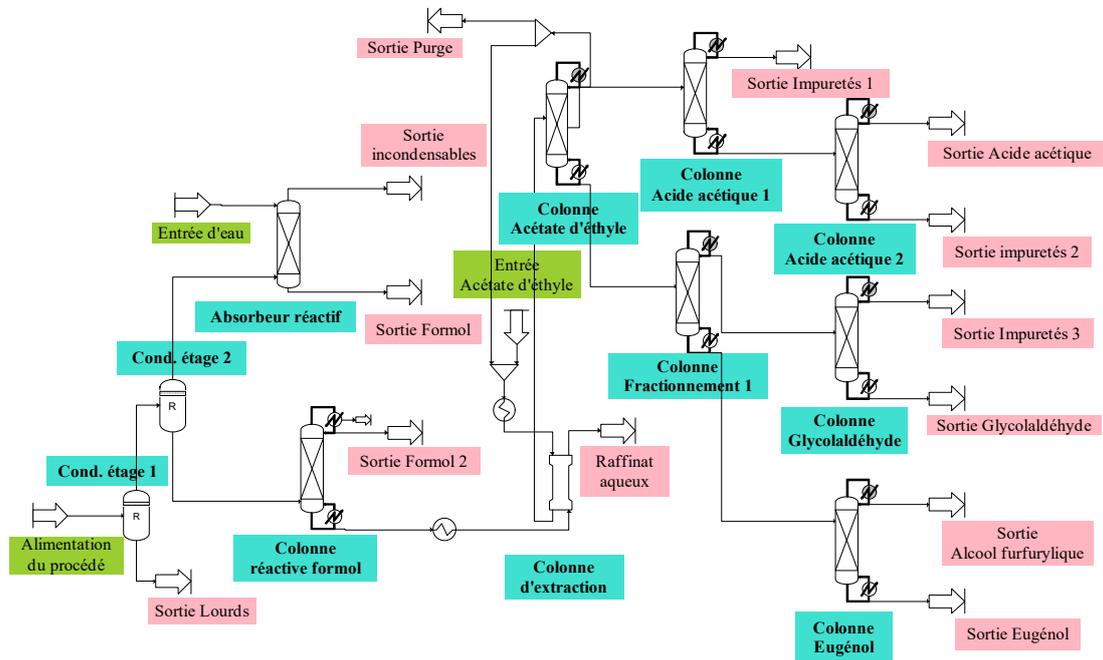


FIGURE 5.3.1: Schéma du procédé avec extraction par solvant vert pour la valorisation des coproduits issus de la torréfaction du bois.

proposée dans cette section n'est pas optimisée. Les mêmes hypothèses arbitraires sont utilisées pour fixer les paramètres des colonnes, tout en respectant les règles classiques de conception de procédé :

- la pression du procédé de séparation est fixée à 1 atm
- le nombre d'étage théorique des colonnes de distillation est fixé à 20
- l'alimentation des colonnes de distillation est placée au milieu des colonnes ($NET_{alim} = 10$)

Les reflux et débits de distillat liquide des colonnes de distillation ont ensuite été paramétrés pour respecter au mieux les spécifications que nous avons fixées.

Comme pour le premier procédé, le train de colonnes de distillation des composés cibles n'est pas séquentiel. Nous avons utilisé une étape de fractionnement « Colonne fractionnement 1 » pour séparer le mélange glycolaldéhyde/acétol du mélange eugénol/alcool furfurylique. Les spécifications de chaque opération unitaire sont présentées dans le tableau 5.3.1.

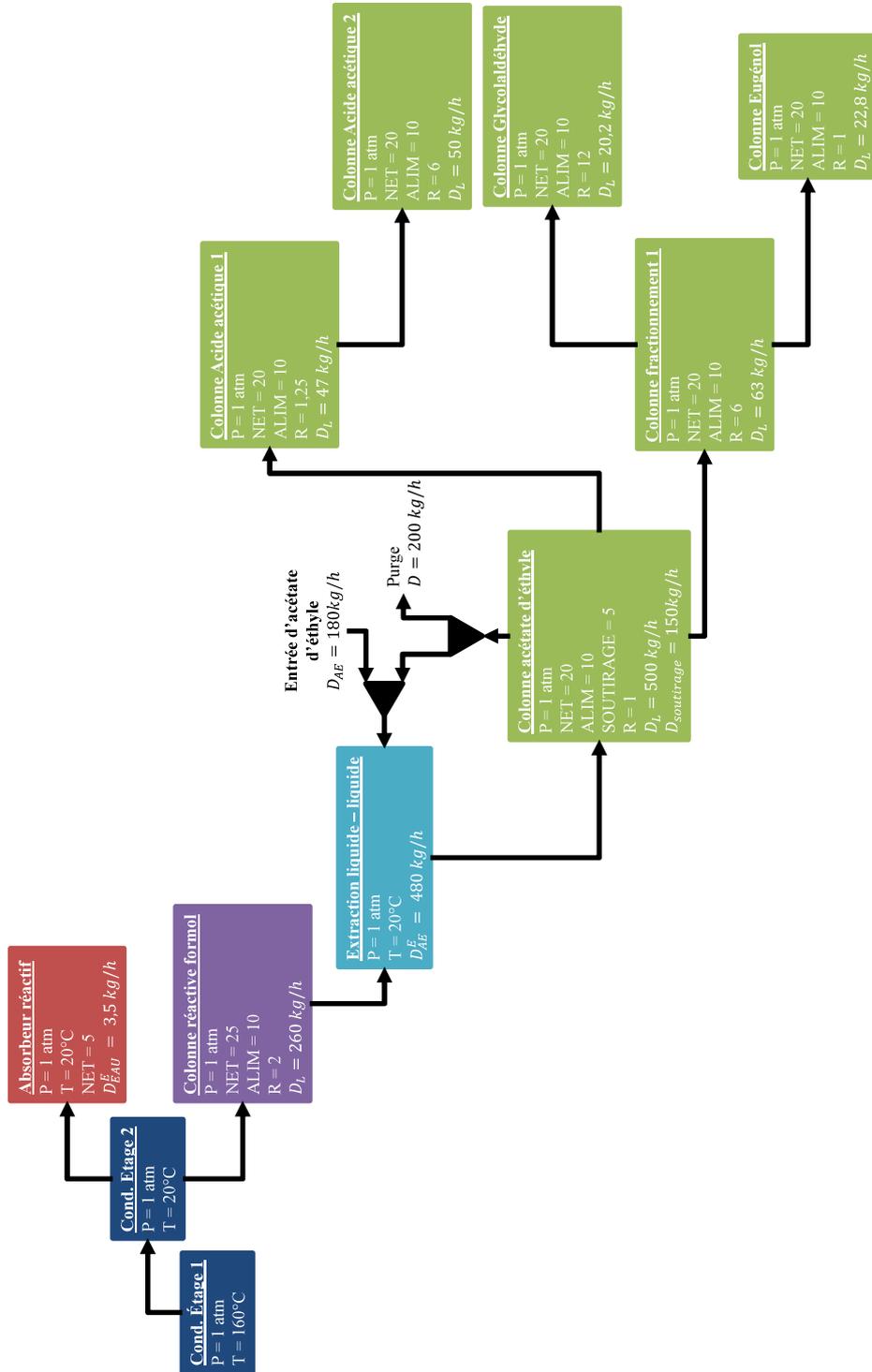


FIGURE 5.3.2: Paramètres opératoires utilisés pour la simulation des opérations unitaires du procédé thermique de valorisation des coproduits de torréfaction.

5.3. PROCÉDÉ EXTRACTIF DE VALORISATION DES COPRODUITS

TABLE 5.3.1: Spécifications des opérations unitaires du procédé avec extraction par solvant vert pour la valorisation des coproduits issus de la torréfaction du bois.

Opération unitaire	Objectifs	Spécifications
Condensation étage 1	Condenser les composés lourds	$\tau_{\text{Sucres}} = 100\%$
Condensation étage 2	Condenser tous les composés cibles	$\tau_{\text{composés cibles}} \geq 99\%$
Absorption réactive	Valoriser le formaldéhyde résiduel sous forme de formol commercial Éliminer les traces de COV de l'effluent d'incondensables.	$\tilde{x}_{FA}^{S,LIQ} = 0,37$ $D_{COV}^{S,GAZ} \leq 0,1 \text{ kg/h}$
Colonne réactive Formol	Valoriser le formaldéhyde au distillat Récupérer les autres composés cibles dans le résidu	$\tilde{x}_{FA} \leq 0,01$ $D_{MG}^{\text{Résidu}} \leq 1 \text{ kg/h}$ $\tau_{\text{composés cibles}}^{\text{Résidu}} \geq 90\%$
Colonne Extraction	Valoriser les composés cibles dans la phase organique (acétate d'éthyle)	$\tau_{\text{Composés cibles}}^{\text{Phase organique}} \geq 99\%$
Colonne Acétate d'éthyle	Récupérer l'acétate d'éthyle en tête de colonne Récupérer l'acide acétique par soutirage dans la colonne Récupérer les autres composés cibles dans le résidu	$\tau_{\text{Acétate d'éthyle}}^{\text{Distillat}} \geq 90\%$ $\tau_{\text{Acide acétique}}^{\text{Soutirage}} \geq 90\%$ $x_{\text{Composés cibles}}^{\text{Résidu}} \geq 90\%$
Colonne Acide acétique 1	Valoriser l'acide acétique en pied de colonne	$x_{\text{Acide acétique}}^{\text{Résidu}} \geq 0,8$
Colonne Acide acétique 2	Valoriser l'acide acétique en tête de colonne	$x_{\text{Acide acétique}}^{\text{Distillat}} \geq 0,99$
Colonne Fractionnement 1	Fractionnement des composés en fonction de leur volatilité. Composé clé pour le distillat : glycolaldéhyde Composé clé pour le résidu : alcool furfurylique	$\tau_{\text{Glycolaldéhyde}}^{\text{Distillat}} \geq 90\%$ $\tau_{\text{Alcool furfurylique}}^{\text{Résidu}} \geq 90\%$
Colonne Glycolaldéhyde	Valoriser le glycolaldéhyde en pied de colonne	$x_{\text{Glycolaldéhyde}}^{\text{Résidu}} \geq 0,99$
Colonne Eugénol	Valoriser l'eugénol en pied de colonne	$x_{\text{Eugénol}}^{\text{Résidu}} \geq 0,99$

5.3.2 Taux de récupération globaux des composés cibles

Les taux de récupération globaux de tous les composés dans les différents courants de sortie du procédé sont présentés dans le tableau 5.3.2. Ils sont calculés par rapport à l'alimentation du procédé à l'aide de l'équation 5.2.1.

Le tableau 5.3.3 présente la nomenclature des courants.

TABLE 5.3.3: Notations pour les courants de sortie du procédé extractif.

Courant	Numéro
Sortie Lourds	1
Sortie Incondensables	2
Sortie Formol	3
Sortie Formol 2	4
Sortie Raffinat aqueux	5
Sortie Alcool furfurylique	6
Sortie Glycolaldéhyde	7
Sortie Eugénol	8
Sortie Acide acétique	9
Sortie Impuretés 1	10
Sortie Impuretés 2	11
Sortie Impuretés 3	12
Sortie Purge	13

Les premières opérations unitaires du procédé avec extraction par solvant vert sont les mêmes que pour le procédé thermique, de ce fait le furfural suit la même voie que précédemment et ne peut pas être considéré comme un composé cible du procédé.

Les taux de récupération des composés cibles dans les courants de sortie où ils présentent les meilleures puretés sont :

- $\tau_{Acide\ acétique}^{S9} = 43,84\%$
- $\tau_{Glycolaldéhyde}^{S7} = 55,25\%$
- $\tau_{Alcool\ furfurylique}^{S6} = 88,27\%$

5.3. PROCÉDÉ EXTRACTIF DE VALORISATION DES COPRODUITS

TABLE 5.3.2: Taux de récupération globaux de tous les composés dans le procédé extractif.

Courants	Sortie Lourds	Sortie Incondensables	Sortie Formol	Sortie Formol 2	Raffinat aqueux	Sortie Impurités 1	Sortie Alcool furfurylique	Sortie Impurités 3	Sortie Glycolaldéhyde	Sortie Eugénol	Sortie Acide acétique	Sortie Impurités 2	Sortie Purge
Eau	0,12%	0,68%	0,23%	32,51%	57,10%	3,54%					0,34%		5,48%
Méthanol	0,14%	2,89%	0,20%	96,77%					0,05%				
Formaldéhyde		0,01%	10,97%	85,16%	1,79%					1,17%		0,05%	
Acide acétique	0,63%		0,18%	1,50%	14,56%	6,95%	0,04%	3,39%	2,23%		43,84%	17,62%	9,03%
Acétol	0,64%		0,08%	0,29%	6,82%		0,15%	17,14%	14,09%		1,35%	59,13%	0,31%
Glycolaldéhyde	0,79%		0,01%	0,01%	13,80%		1,17%	14,98%	55,25%		0,02%	13,96%	
Acide formique	0,42%		0,14%	0,06%	43,70%	1,25%		0,01%			48,56%	1,65%	4,20%
Furfural	0,97%	0,51%	0,27%	97,53%	0,06%	0,06%		0,01%			0,05%	0,41%	0,13%
Alcool furfurylique	1,32%		0,06%	4,38%			88,27%	0,05%	4,24%	0,28%		1,40%	
Acide propionique	0,79%		0,15%	7,34%	2,39%	3,04%	14,40%	7,70%	20,42%		15,50%	23,90%	4,36%
Sucres	100%												
Eugénol	18,39%			8,74%						72,88%			
Acétate diéthyle					2,74%	10,29%							86,96%
Monoxyde de carbone		100%											
Dioxyde de carbone		100%											

- $\tau_{Eugéno\ell}^{S8} = 72,88\%$
- $\tau_{Formaldéhyde}^{S4} = 85,16\%$

5.3.3 Résultats du *procédé extractif*

Les débits massiques, les puretés massiques, et les taux de récupération des composés cibles pour chaque opération unitaire sont présentés dans les figures 5.4.17 à 5.4.21 de l'annexe 5.2.

Les taux de récupération des opérations unitaires sont calculés pour chaque composé i par rapport aux entrées des opérations unitaires grâce à l'équation 5.2.2.

La figure 5.3.3 présente les débits partiels de tous les composés obtenus à partir bilans de matières sur le procédé extractif.

5.3.3.1 Acide acétique

Le tableau 5.3.4 présente la composition du courant « Sortie Acide acétique ». Le taux de récupération global de l'acide acétique est $\tau_{Acide\ acétique}^{S9} = 43,84\%$.

TABLE 5.3.4: Composition du courant « Sortie Acide acétique ».

Composés	Fractions massiques
Acide acétique	0,692
Acide formique	0,245
Eau	0,044
Acétol	0,013
Acide propionique	0,006

Près de 15% de l'acide acétique est perdu dans le raffinat aqueux après l'extraction liquide - liquide. Une voie d'amélioration de la récupération globale de l'acide acétique est d'optimiser l'extraction liquide - liquide et la boucle de recirculation de l'acétate d'éthyle dans le procédé. La pureté massique finale de l'acide acétique est 0,692 et les impuretés présentes en solution sont : l'acide formique, l'acétol, l'eau et l'acide propionique.

5.3. PROCÉDÉ EXTRACTIF DE VALORISATION DES COPRODUITS

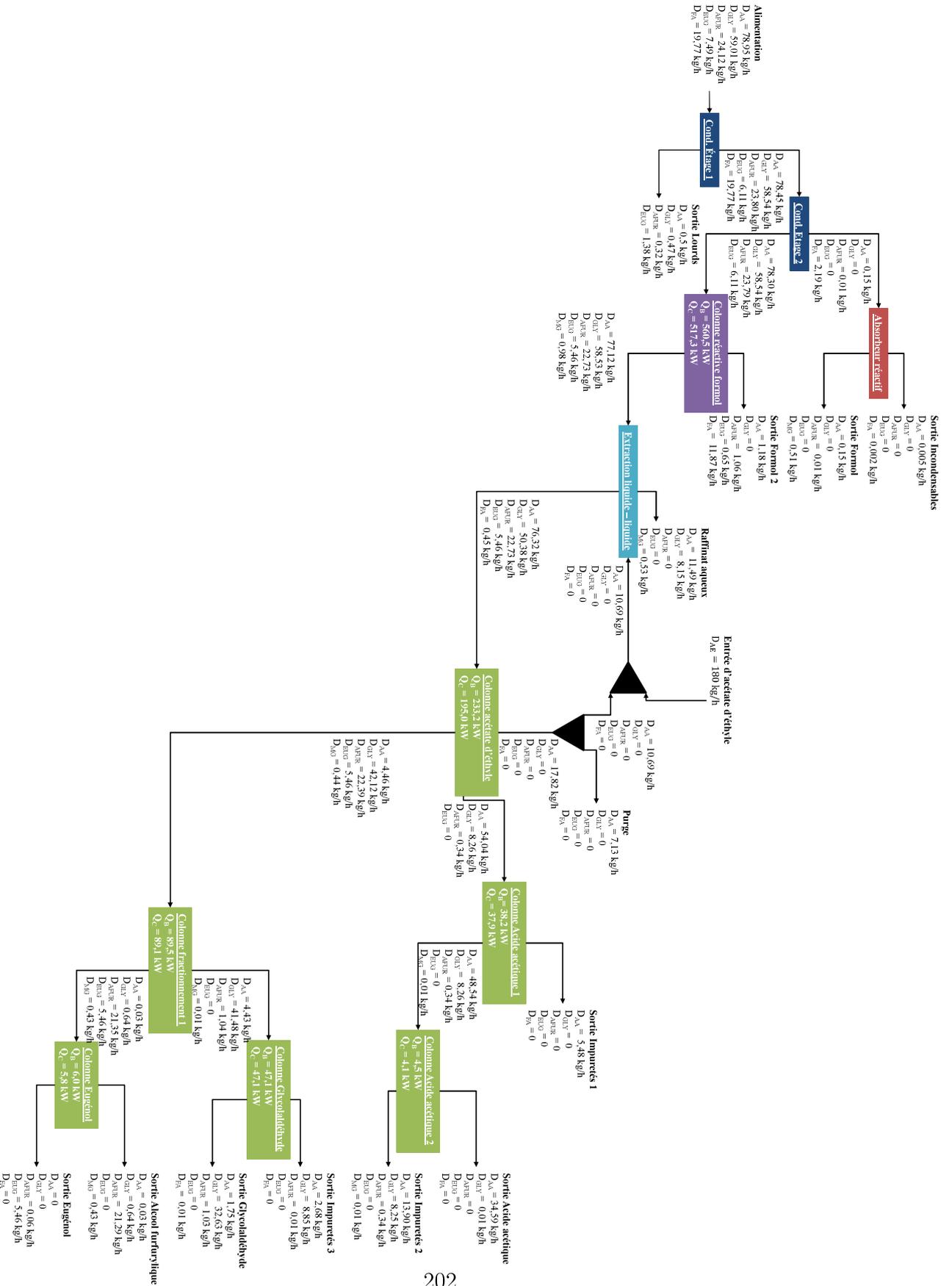


FIGURE 5.3.3: Bilans de matière sur tous les composés du procédé extractif.

5.3.3.2 Glycolaldéhyde

La pureté massique finale du glycolaldéhyde dans le courant « Sortie Glycolaldéhyde » est de 0,762 (cf. tableau 5.3.5) et son taux de récupération global est $\tau_{Glycolaldéhyde}^{S7} = 55,25\%$.

TABLE 5.3.5: Composition du courant « Sortie Glycolaldéhyde ».

Composés	Fractions massiques
Glycolaldéhyde	0,762
Acétol	0,163
Acide acétique	0,042
Alcool furfurylique	0,024
Acide propionique	0,009

14% du glycolaldéhyde est perdu dans le raffinat aqueux après l'étape d'extraction liquide - liquide. Comme pour l'acide acétique, améliorer les paramètres de cette étape permettra de diminuer les pertes en composés cibles dans le raffinat aqueux.

5.3.3.3 Alcool furfurylique

Le tableau 5.3.6 présente les compositions du courant « Sortie Alcool furfurylique ».

TABLE 5.3.6: Composition du courant « Sortie Alcool furfurylique ».

Composés	Fractions massiques
Alcool furfurylique	0,934
Glycolaldéhyde	0,030
Méthylène glycol	0,019
Acide propionique	0,012
Acétol	0,003
Acide acétique	0,002

Le taux de récupération global de l'alcool furfurylique est de 88,27%. Peu d'impuretés sont présentes en solution avec l'alcool furfurylique, les principales sont le méthylène glycol, l'acide propionique et le glycolaldéhyde. Les résultats satisfaisants obtenus pour la séparation de l'alcool furfurylique (0,934 ; 88,27%) confirment le potentiel de l'alcool furfurylique comme composé cible du procédé.

5.3.3.4 Eugénol

Les compositions des courants « Sortie Eugénol » et « Sortie Lourds » sont respectivement présentés par les tableaux 5.3.7a et 5.3.7b. Les résultats obtenus sont satisfaisants : la pureté massique finale obtenue est $w_{EUG}^{SS} = 0,955$ et le taux de récupération global est $\tau_{Eugénol}^{SS} = 72,88\%$ et peu d'impuretés sont en solution avec l'eugénol.

TABLE 5.3.7: Compositions des courants de sortie « Sortie Eugénol » et « Sortie Lourds ».

(a) Composition du courant « Sortie Eugénol ». (b) Composition du courant « Sortie Lourds ».

Composés	Fractions massiques	Composés	Fractions massiques
Eugénol	0,955	Sucres	0,942
Alcool furfurylique	0,013	Eugénol	0,020
Méthylène glycol	0,032	Eau	0,012
		Acide acétique	0,007
		Glycolaldéhyde	0,007
		Acétol	0,005
		Alcool furfurylique	0,005
		Acide formique	0,001
		Furfural	0,001

5.3.3.5 Formaldéhyde

Comme pour le procédé précédent, le formaldéhyde est valorisé par absorption réactive du formaldéhyde gazeux dans l'eau (cf. tableau 5.2.8a) et par distillation réactive du courant liquide issu du second étage de condensation (cf. tableau 5.2.8b). Les résultats sont identiques au procédé thermique de valorisation des coproduits de torréfaction.

5.3.4 Étude de la consommation énergétique

Les tableaux 5.3.8a et 5.3.8b présentent respectivement les consommations énergétiques de chaque colonne et les consommations totales nécessaires à la production de chaque composé cible.

TABLE 5.3.8: Consommations énergétiques des colonnes du *procédé extractif*.

(a) Consommations énergétiques de chaque colonne de distillation.

Colonne	Q_B (kW)	D_{alim} (kg/s)	Consommation énergétique par kilogramme de matière entrante dans la colonne (kJ/kg _{Alim})
Colonne réactive formol	560,5	0,261	2147
Colonne Acétate d'éthyle	233,2	0,206	1132
Colonne Acide acétique 1	38,2	0,042	909
Colonne Acide acétique 2	4,5	0,028	161
Colonne fractionnement 1	89,5	0,025	3580
Colonne Glycolaldéhyde	47,1	0,018	2617
Colonne Eugénol	6,0	0,008	750

(b) Consommations énergétiques totales pour la production de chaque composé cible.

Composés	Consommations énergétiques totales (kJ/kg _{produit})
Acide acétique	$4,49 \cdot 10^4$
Glycolaldéhyde	$6,73 \cdot 10^4$
Alcool furfurylique	$1,42 \cdot 10^5$
Eugénol	$5,82 \cdot 10^5$
Formaldéhyde	$2,69 \cdot 10^5$

Les consommations énergétiques pour la production de chaque molécule cible sont calculées comme suit :

$$Q_{TOT, FA} = \left(\frac{Q_B}{D_{FA}^S} \right)_{Colonne\ réactive\ Formol} \quad (5.3.1)$$

5.3. PROCÉDÉ EXTRACTIF DE VALORISATION DES COPRODUITS

$$Q_{TOT,AA} = Q_{TOT,1} + \left(\frac{Q_B}{D_{AA}^S} \right)_{\text{Colonne Acide acétique1}} + \left(\frac{Q_B}{D_{AA}^S} \right)_{\text{Colonne Acide acétique2}} \quad (5.3.2)$$

$$Q_{TOT,EUG} = Q_{TOT,1} + \left(\frac{Q_B}{D_{EUG}^S} \right)_{\text{Colonne frac.1}} + \left(\frac{Q_B}{D_{EUG}^S} \right)_{\text{Colonne Eugéno1}} \quad (5.3.3)$$

$$Q_{TOT,AFUR} = Q_{TOT,1} + \left(\frac{Q_B}{D_{AFUR}^S} \right)_{\text{Colonne frac.1}} + \left(\frac{Q_B}{D_{AFUR}^S} \right)_{\text{Colonne Eugéno2}} \quad (5.3.4)$$

$$Q_{TOT,GLY} = Q_{TOT,1} + \left(\frac{Q_B}{D_{GLY}^S} \right)_{\text{Colonne frac.1}} + \left(\frac{Q_B}{D_{GLY}^S} \right)_{\text{Colonne Glycolaldéhyde}} \quad (5.3.5)$$

Avec : $Q_{TOT,1} = \left(\frac{Q_B}{D_{Cibte}^S} \right)_{\text{Colonne Formol}} + \left(\frac{Q_B}{D_{Cibte}^S} \right)_{\text{Colonne Acétate d'éthyle}}$.

Rappelons que la consommation énergétique de chaque colonne de distillation est calculée en divisant sa puissance du bouilleur (Q_B , kW) par le débit massique d'alimentation de la colonne en question (D_{Alim} , kg/s).

5.3.5 Conclusions et perspectives

Le *procédé extractif* pour la valorisation des coproduits de torréfaction comprend deux étages de condensation, un absorbeur réactif et sept colonnes de distillation. Le tableau 5.3.9 résume les résultats obtenus pour la valorisation de l'acide acétique, du glycolaldéhyde, de l'alcool furfurylique, de l'eugénol et du formaldéhyde. Cette première simulation valide la faisabilité de ce procédé de valorisation, une étude approfondie des paramètres opératoires du procédé permettra d'optimiser les puretés et les taux de récupérations obtenus.

Comme pour le *procédé thermique* de valorisation, les taux de production des composés cibles par kilogramme de bois entrant dans le procédé de torréfaction sont calculés et présentés dans le tableau 5.3.9. Les valeurs obtenues pour les deux procédés sont semblables, ce qui est cohérent avec la quantité relativement faible de composés organiques condensables produits pendant la torréfaction du bois. Finalement, nous récupérons au total $0,0246 \frac{\text{kgCondensables cibles}}{\text{kgBois}}$, soit 30% de la matière organique valorisable.

TABLE 5.3.9: Résultats du procédé thermique de valorisation des coproduits de torréfaction du pin à 300°C.

Composé	Puretés massiques	Taux de récupération globaux	Taux de production des composés cibles par kilogramme de bois entrant dans le procédé de torréfaction ($\frac{\text{kg}_{\text{composé}}}{\text{kg}_{\text{bois}}}$)
Acide acétique	0,692	43,84%	$0,0080 \frac{\text{kgAA}}{\text{kgBois}}$
Glycolaldéhyde	0,762	55,25%	$0,0075 \frac{\text{kgGLY}}{\text{kgBois}}$
Alcool furfurylique	0,934	88,27%	$0,0049 \frac{\text{kgAFUR}}{\text{kgBois}}$
Eugénol	0,955	72,88%	$0,0013 \frac{\text{kgEUG}}{\text{kgBois}}$
Formaldéhyde	0,370	85,16%	$0,0029 \frac{\text{kgFA}}{\text{kgBois}}$

5.4 Comparaison des performances des deux schémas de procédé

Le point final de ce chapitre est la comparaison des performances des deux schémas de procédé que nous avons proposés. Les valeurs obtenues par simulation des deux procédés en régime permanent sont indicatives puisque les schémas ne sont pas optimisés. L'intérêt principal de ces simulations est de les comparer afin de déterminer si l'intégration de l'étape d'extraction liquide - liquide par acétate d'éthyle apporte un gain substantiel par rapport au procédé thermique ou non.

Le tableau 5.4.1 résume les différents critères calculés : la pureté des composés cibles, les impuretés principales en solution, les taux de récupération globaux, la consommation énergétique des colonnes de distillation pour produire les composés cibles, et enfin les taux de production des composés cibles par kilogramme de bois entrant dans le procédé de torréfaction.

Les puretés et les taux de récupération globaux obtenus sont du même ordre de grandeur. Comme il a été précisé précédemment, une optimisation des paramètres opératoires de ces procédés permettra de les améliorer. Nous remarquons une amélioration du taux de récupération global de l'eugénol grâce au procédé extractif. En effet, les pertes en eugénol du procédé thermique provenaient principalement de la colonne de distillation « colonne eau », dont l'objectif est l'élimination de l'eau des coproduits. En absence de cette étape la récupération de l'eugénol est nettement améliorée (73% au lieu de 52%).

Le facteur primordial pour la comparaison des procédés est alors la consommation énergétique totale nécessaire pour produire les molécules cibles. Les résultats obtenus sont nettement en faveur de l'extraction par solvant vert : pour chaque composé cible, la consommation énergétique du *procédé thermique* est globalement dix fois plus importante que celle du procédé avec extraction par solvant vert. Le transfert des composés cibles de l'eau vers l'acétate d'éthyle apporte un gain énergétique non négligeable pour le procédé de valorisation.

TABLE 5.4.1: Comparaison des performances des deux schémas de procédé.

Composé	Pureté		Impuretés principales		Taux de récupération globaux		Consommation énergétique ($kJ/kg_{Produit}$)		Taux de production ($\frac{kg_{Produit}}{kg_{Bois}}$)	
	Thermique	Extractif	Thermique	Extractif	Thermique	Extractif	Thermique	Extractif	Thermique	Extractif
Acide acétique	0,80	0,70	Acide formique, acétol, eau, glycolaldéhyde	Acide formique, eau, acétol, acide propionique	45,63%	43,84%	$7,97.10^5$	$4,49.10^4$	0,0083	0,0080
Glycolaldéhyde	0,76	0,76	Acétol, alcool furfurylique, acide acétique, acide propionique	Acétol, Acide acétique, alcool furfurylique, acide propionique	77,34%	55,25%	$1,06.10^6$	$6,73.10^4$	0,0105	0,0075
Alcool furfurylique	0,94	0,93	Méthylène glycol, eugénol	Méthylène glycol, glycolaldéhyde, acide propionique	83,56%	88,27%	$2,73.10^6$	$1,42.10^5$	0,0047	0,0049
Eugénol	0,93	0,96	Méthylène glycol	Méthylène glycol, alcool furfurylique	51,56%	72,88%	$1,39.10^7$	$5,82.10^5$	0,0008	0,0013
Formaldéhyde	0,37	0,37	Furfural	Furfural	85,16%	85,16%	$2,69.10^5$	$2,69.10^5$	0,0029	0,0029

Conclusions et perspectives

La simulation des deux stratégies retenues pour la valorisation des coproduits nous a permis de comparer les performances de ces deux procédés. Sans surprise, l'élimination de l'eau des coproduits dans le *procédé thermique* de valorisation s'est avérée extrêmement énergivore et a obéré le succès de cette voie. En comparaison, l'énergie nécessaire pour produire les composés cibles à l'aide d'une étape d'extraction par acétate d'éthyle est deux à trois fois plus faible. La voie de séparation avec extraction par acétate d'éthyle (nommé *procédé extractif* dans ce chapitre) présente le meilleur potentiel pour la valorisation des composés cibles. Les bons résultats obtenus pour l'extraction liquide - liquide avec l'acétate d'éthyle montrent l'intérêt de l'étude préliminaire menée pour la sélection du solvant vert.

Une autre conclusion importante de cette étape de simulation de procédé est le choix des composés cibles. Les résultats obtenus pour le furfural ont montré qu'il n'est pas raisonnable de le considérer comme une cible du procédé. En revanche, l'alcool furfurylique a révélé son potentiel avec une pureté et un taux de récupération global très satisfaisant. Il apparaît donc plus intéressant de considérer l'alcool furfurylique comme cible du procédé pour la suite de l'étude de la valorisation des coproduits de torréfaction.

Les simulations présentées dans ce chapitre ne sont pas optimales, les puretés et taux de récupération peuvent être améliorés et plusieurs pistes sont proposées dans ce chapitre. Ensuite, ces simulations serviront à une analyse environnementale et économique du procédé. Il s'agit d'un premier outil d'aide à la décision, afin de déterminer s'il est économiquement viable ou non de poursuivre l'étude de ce procédé.

Enfin, nous avons eu l'opportunité de confronter notre simulation à des résultats expérimentaux obtenus à l'échelle pilote au CIRAD pour la condensation étagée en sortie de torréfaction. Il s'avère que malgré toutes les incertitudes liées à la matière première les résultats obtenus sont plutôt satisfaisants, cette comparaison nous permet de valider le modèle thermodynamique représentatif des équilibres liquide - vapeur réactifs du milieu modèle.

Conclusions et perspectives

Conclusions et perspectives

Les coproduits gazeux issus de la torréfaction du bois sont une matière première à la fois complexe et présentant un grand potentiel de valorisation. Il s'agit d'une phase aqueuse thermiquement et chimiquement instables dans laquelle plus de 150 composés organiques ont été identifiés, et où une cinquantaine de composés sont quantifiés. La réactivité de certains composés constitue la particularité de ces mélanges et se traduit par une complexité accrue de leur description thermodynamique. La réactivité des condensats nous a conduit à développer des modèles thermodynamiques originaux, couplant équilibres physiques et équilibres chimiques (voir la deuxième partie du manuscrit). Les composés majoritaires ne changent pas en fonction du type de biomasse torréfiée mais par contre les proportions de ces composés organiques dans les coproduits de torréfaction en dépendent. Une partie non négligeable des espèces condensables reste encore inconnue et l'important travail analytique réalisé pour l'identification et la quantification des espèces condensables des coproduits de torréfaction est en constante évolution.

Pour la conception du procédé de valorisation, nous nous sommes adaptés aux difficultés liées non seulement à la nature hétérogène de cette matière première mais aussi à tout ce que nous ignorons encore et découvrons peu à peu la concernant. De ce fait, il est important de développer une méthodologie dont les critères ont été réfléchis pour concevoir de manière rigoureuse et raisonnée ces nouveaux procédés. Cette méthodologie pourra à tout moment être utilisée pour s'adapter à l'avancement de la caractérisation comme à la variation de la matière première. Les étapes majeures de cette méthodologie sont :

1. le choix des composés cibles et des objectifs du procédé de valorisation
2. la sélection d'un milieu modèle représentatif de la matière première
3. le développement d'un modèle thermodynamique représentatif du comportement à l'équilibre de ce milieu modèle
4. l'élaboration de la stratégie de valorisation
5. la simulation dans des conditions industrielles des voies de séparation sélection-

nées par la stratégie de valorisation

6. la comparaison des performances des différentes voies de séparation à partir des résultats de simulation

Certaines étapes sont liées et ont été menées en parallèle, comme le développement du modèle thermodynamique (voir la deuxième partie du manuscrit) et l'élaboration de la stratégie de séparation (voir le quatrième chapitre du manuscrit). En effet, les modèles thermodynamiques sont développés en fonction des opérations unitaires sélectionnées pour la stratégie de séparation et donc des types d'équilibres qui interviendront dans le procédé. De même, le milieu modèle est toujours amené à évoluer avec l'amélioration progressive de la quantification des condensats de torréfaction, ce qui conduit à l'enrichissement du modèle thermodynamique.

Résultats

Actuellement, trente constituants ont été sélectionnés pour le milieu modèle afin qu'il soit le plus représentatif possible des propriétés physico-chimiques des coproduits de torréfaction et qu'il respecte les critères liés à la conception du procédé de valorisation. Il est nécessaire de poursuivre la quantification des espèces organiques présentes dans les condensats de torréfaction mais aussi caractériser les molécules découvertes qui ne sont recensées dans aucune base de données (ex : 1-hydroxy-2-butanone, 2-méthoxy-4-vinylphénol, etc...). La diversité des molécules rencontrées et l'absence d'informations quant à leurs propriétés physico-chimiques est une des principales sources de difficultés. La solution la plus classique est l'expérimentation afin de déterminer les propriétés physiques des composés purs (comme la pression de vapeur saturante, la viscosité, la tension interfaciale...) mais aussi de mélange (équilibres liquide-vapeur, liquide-liquide...). Une perspective intéressante pour limiter le nombre d'expérimentations est l'utilisation de modèles prédictifs de type COSMO. Grâce à ces modèles prédictifs il est possible de déterminer les propriétés physiques des composés purs et de donner une estimation satisfaisante des équilibres de phase multiconstituants.

Après avoir sélectionné le milieu modèle représentatif des condensats de torréfaction, un modèle thermodynamique représentatif de plusieurs types d'équilibres a été mis en place. Ces équilibres ont été sélectionnés à la lumière des opérations unitaires définies par la stratégie de valorisation : les opérations thermiques, telles que la distillation ou la condensation, et les opérations d'extraction liquide - liquide. Un solvant vert a été sélectionné pour l'étape d'extraction liquide - liquide. Nous avons pu remarquer qu'il n'existe pas de définition claire de ce qu'est un solvant vert : le choix de ce solvant nous a donc conduit à nous demander ce que l'on attend d'un solvant. Aujourd'hui, il paraît impensable de concevoir un procédé sans se poser la question de l'impact du solvant sur ce dernier et sur l'environnement. Nous avons défini qu'un solvant est vert s'il rend le procédé plus « vert », c'est à dire qu'il apporte un gain énergétique substantiel au procédé en prenant en compte son recyclage et la sécurité du procédé. En nous basant sur des critères physico-chimiques et sur des critères procédés nous avons sélectionné un solvant parmi 70 candidats en utilisant la méthode des Sphères de Hansen : l'acétate d'éthyle.

A partir des opérations unitaires sélectionnées pour le procédé, un modèle thermodynamique a été développé en vue de la simulation des procédés candidats. Il comprend : les équilibres liquide-vapeur réactifs du milieu modèle, les équilibres liquide - liquide du milieu modèle avec le solvant d'extraction, et les équilibres liquide - vapeur du milieu modèle avec le solvant d'extraction. Le modèle UNIQUAC a été choisi pour représenter la non-idéalité de la phase liquide et a été couplé aux équilibres chimiques de polymérisation du formaldéhyde avec l'eau et le méthanol. Les paramètres d'interaction binaire UNIQUAC des binaires formés par le milieu modèle ont été identifiés à partir de données expérimentales disponibles dans la littérature, le cas échéant des données d'équilibres ont été générées à l'aide du modèle UNIFAC Original. Le modèle a été validé à l'aide de données expérimentales multiconstituants mais aussi par la confrontation de la simulation de la condensation étagée aux résultats expérimentaux obtenus à l'échelle pilote par nos partenaires du CIRAD.

Une méthodologie rigoureuse a été mise en place pour établir la stratégie de valorisation, à la fois basée sur une synthèse bibliographique de la valorisation chimique

des huiles de pyrolyse et sur différentes règles heuristiques de conception de procédé. Elle a conduit à la proposition de deux voies de séparation : une voie dite thermique car la valorisation des composés cibles repose sur une séparation par agent thermique, et une voie dite extractive car elle propose le transfert des composés cibles vers un autre solvant à l'aide d'une étape d'extraction liquide - liquide.

La simulation des deux schémas de procédé nous a menés à d'importantes conclusions. Les premières concernent le choix des composés cibles. Les résultats obtenus pour le furfural ont montré qu'il manquait de potentiel pour être considéré comme une cible viable du procédé. Les résultats obtenus pour l'alcool furfurylique en terme de pureté et de taux de récupération global sont par contre très satisfaisants. Une conclusion importante de cette étude est qu'il est plus intéressant de considérer l'alcool furfurylique comme cible du procédé pour la suite de l'étude de la valorisation des coproduits de torréfaction. Ce composé n'avait pas été identifié comme cible au début de l'étude et son ajout en tant que composé valorisable est un des résultats de l'étude de simulation. Ces informations sont une véritable valeur ajoutée apportée par la simulation des procédés candidats.

Enfin, la simulation des deux stratégies retenues pour la valorisation des coproduits nous a permis de comparer les performances de ces deux procédés. Sans surprise, l'élimination de l'eau des coproduits dans le procédé thermique de valorisation s'est avérée extrêmement énergivore et a éliminé cette voie des possibilités de valorisation des coproduits de torréfaction. La voie de séparation avec extraction par acétate d'éthyle présente le meilleur potentiel pour la valorisation des composés cibles.

Perspectives

Le travail qui a été mené tout au long de ce projet est un premier résultat pour la valorisation des coproduits issus de la torréfaction du bois. A court terme, plusieurs étapes pourront être réalisées pour étendre l'application de ce travail :

- **Comparer les résultats de simulation obtenus avec les différentes biomasses lignocellulosiques**

Les teneurs en composés organiques des coproduits de torréfaction diffèrent en

fonction du type de biomasse utilisée. Il serait intéressant de comparer les taux de récupération globaux et les puretés obtenues avec les différentes biomasses et déterminer laquelle présente le meilleur potentiel.

– **Optimiser la simulation du procédé extractif de valorisation des coproduits de torréfaction en vue de son dimensionnement**

Des hypothèses arbitraires ont été utilisées pour les simulations présentées dans le dernier chapitre. Les taux de récupération et puretés présentées peuvent être améliorées par optimisation des paramètres opératoires des différentes colonnes (NET, positions d'alimentation, pressions, reflux, débits de distillat, débits de recirculation, etc...).

– **Poursuivre l'analyse technico-économique du procédé de valorisation**

L'analyse technico-économique du procédé de valorisation permettra de déterminer si la voie de torréfaction intégrant la valorisation des coproduits de torréfaction est plus rentable ou non que la voie classique de torréfaction avec valorisation énergétique de l'effluent gazeux. Si la réponse est positive, le dimensionnement du procédé sera réalisé à partir des simulations optimisées du procédé extractif.

Si l'analyse technico-économique est en faveur du développement du procédé de valorisation, il serait intéressant à plus long terme de développer différents points de la méthodologie de conception :

– **Améliorer la représentativité du milieu modèle**

Il est important de poursuivre la caractérisation et la quantification des condensats de torréfaction et d'améliorer la représentativité du milieu modèle vis-à-vis des condensats de torréfaction.

– **Caractériser les composés nouvellement identifiés dans les condensats de torréfaction**

Deux solutions sont possibles : l'étude expérimentale des propriétés physiques des nouveaux composés et l'utilisation de nouveaux outils entièrement prédictifs (type COSMO). L'intérêt de ces modèles est de limiter les expérimentations à la validation des propriétés prédites.

Il serait intéressant de poursuivre l'étude des condensats de torréfaction par ébulliométrie pour valider le modèle thermodynamique et compléter les données d'équilibres liquide - vapeur binaires manquantes.

Une telle étude permettrait de compléter la base de données avec des propriétés physiques et à l'équilibre des composés purs et des mélanges. Ces données pourront être utilisées pour enrichir le modèle thermodynamique représentatif du comportement à l'équilibre du milieu modèle.

– **Développer un modèle thermodynamique prédictif**

Un des verrous principaux pour le développement de modèle thermodynamique représentatif de ce type de matière première est le manque important de données expérimentales. Nous avons remarqué que, pour chaque famille chimique, les composés présents dans les condensats de torréfaction ont des structures très proches.

Il serait possible de réadapter un modèle UNIFAC en réidentifiant les coefficients d'interaction de groupes avec les données disponibles concernant uniquement les composés rencontrés dans les condensats. En complétant la base de données actuelles, il sera alors possible d'identifier un modèle UNIFAC fiable et capable de prédire le comportement à l'équilibre de nouveaux composés aux structures proches des composés déjà connus, et qui n'ont pas été utilisés pour l'identification des coefficients d'interaction de groupe.

– **Étudier l'extraction des condensats de torréfaction par CO_2 supercritique**

Lors de cette étude, nous n'avons pas eu l'occasion de considérer le potentiel de l'extraction par CO_2 supercritique. En particulier, nous avons pu remarquer à l'aide de la simulation de la condensation étagée qu'une partie non négligeable de l'eugénol est récupérée en sortie du premier étage de condensation mélangé avec les sucres. Ces derniers étant insolubles dans le CO_2 supercritique, on aurait la possibilité de récupérer l'eugénol dans un état très pur avec un procédé propre tout à fait compatible avec des applications de l'industrie agroalimentaire.

Enfin, il serait aussi intéressant de considérer une étape d'extraction par CO_2

supercritique à la place de l'extraction liquide - liquide par solvant vert que nous avons proposé ici. Cette étape permettrait de concentrer les composés cibles et d'améliorer leur valorisation en aval.

Le travail présenté ici est donc la première étape indispensable qui a fourni les données préliminaires pour évaluer le potentiel de valorisation de ces effluents gazeux dans la filière de torréfaction. Les évaluations de rendements, de pureté et de consommation énergétique, bien que perfectibles comme nous l'avons évoqué plus haut, sont tout à fait suffisantes pour permettre des décisions stratégiques raisonnées concernant la valorisation de ces effluents.

Les résultats obtenus dans le cadre de ce projet avec nos partenaires de l'ANR INVERTO font partis des contributions qui permettront d'évaluer la filière de torréfaction du bois dans son ensemble. Cette évaluation sera ainsi basée autant sur des critères d'insertion environnementale et économique que sur la pertinence des solutions technologiques envisagées, que ce soit pour l'installation même de torréfaction ou pour le traitement et la valorisation de ces effluents.

Nous espérons ainsi avoir participé au développement d'une filière qui permettrait d'exploiter au mieux le gisement de biomasse, en permettant dans notre cas de proposer des produits chimiques dérivés bio-sourcés et issus de procédés respectant les critères maintenant incontournables de durabilité.

Annexes

Annexe 1.1 : Présentation du pilote VIBRATO du CIRAD

Les figures 5.4.1a et 5.4.1b présentent le torréfacteur à l'échelle pilote VIBRATO développé dans le cadre de la thèse de K. Lê Thành au CIRAD. La biomasse est introduite dans le tube réacteur par le doseur pondéral. Une entrée de gaz permet la circulation d'azote dans le réacteur si souhaité. Le lit vibre pendant la torréfaction grâce aux motovibrateurs. Les temps de résidence des plaquettes de bois dans le réacteur dépendent des modes de vibration choisis. Le réacteur est chauffé par les résistances électriques. La biomasse torréfiée est ensuite récupérée dans un bac rempli d'eau pour la refroidir. Un système de condensation étagé a été mis en place pour la récupération des coproduits condensables de la torréfaction en fonction de leur volatilité.



(a) Schéma du pilote VIBRATO issu des travaux de K. Lê Thành.



(b) Photographie du pilote VIBRATO issue des travaux de K. Lê Thành.

FIGURE 5.4.1: Présentation du pilote VIBRATO au CIRAD.

Annexe 1.2 : Liste des composés identifiés dans les condensats de torréfaction

Cette annexe recense les 168 composés identifiés dans les condensats de torréfaction, ainsi que les biomasses pour lesquelles ces composés ont été identifiés (cf. tableau 5.4.2 au tableau 5.4.8). Les espèces identifiées par au moins deux laboratoires et pour plusieurs biomasses sont présentées. Leur présence réelle en solution est validée par la multiplication des méthodes et par leur quantification pour certaines d'entre elles. Les espèces identifiées uniquement par un laboratoire sont aussi présentées. Ces composés ont de très fortes probabilités d'être présents dans les condensats de torréfaction. Leur présence pourra être vérifiée expérimentalement par injection des composés standards et comparaison de leurs temps de rétention.

Parmi les 168 espèces, 45 espèces ont été identifiées par les trois laboratoires et 26 espèces par deux laboratoires. 44 espèces ont été identifiées uniquement au CRITT grâce aux analyses par GC-GC-MS, qui ont permis de découpler les pics non analysables par analyse en GC-MS du fait de la coélution des pics. Enfin, parmi les 168 espèces identifiées, 32 sont aussi quantifiées par les méthodes analytiques mises en place. Ces analyses nous montrent que les condensats de torréfaction constituent une phase majoritairement aqueuse, contenant une très grande diversité de composés organiques, avec un large spectre de masse moléculaire (CH_2O à $C_{20}H_{30}O_2$).

TABLE 5.4.2: Liste des espèces identifiées par les trois laboratoires et des biomasses à partir desquelles ces espèces ont été identifiées. [1/2] Légende : P : Pin, F : Frêne, M : Miscanthus, PB : Paille de blé; bleu : composé quantifié.

#CAS	Formule brute	Composé	CIRAD				CEA				CRITT			
			P	F	M	PB	P	F	M	PB	P	F	M	PB
50-00-0	C_2H_2O	formaldéhyde	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
67-56-1	CH_4O	méthanol	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
64-19-7	$C_2H_4O_2$	acide acétique	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
116-09-6	$C_3H_6O_2$	acétol (1-hydroxy-2-propanone)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
79-09-4	$C_3H_6O_2$	acide propionique	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
497-23-4	$C_4H_4O_2$	γ -crotonolactone (2-(5H)-furanone)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
96-48-0	$C_4H_6O_2$	butyrolactone	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
5077-67-8	$C_4H_8O_2$	1-hydroxy-2-butanone		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
98-01-1	$C_5H_4O_2$	Furfural	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
930-30-3	C_5H_6O	2-cyclopenten-1-one	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
98-00-0	$C_5H_6O_2$	alcool furfurylique (furanméthanol)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
592-20-1	$C_5H_8O_3$	acétoxyacétone (1-(acétyloxy)-2-propanone)		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
121-33-5	$C_5H_8O_3$	vanilline	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
108-95-2	C_6H_6O	phénol			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1192-62-7	$C_6H_6O_2$	acétylfuran				✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
620-02-0	$C_6H_6O_2$	5-méthyl-2-furancarboxaldéhyde	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
123-31-9	$C_6H_6O_2$	hydroquinone	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
118-71-8	$C_6H_6O_3$	maltol	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
67-47-0	$C_6H_6O_3$	5-hydroxyméthylFurfural	✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
765-70-8	C_6H_8O	3-méthyl-1,2-cyclopentanedione	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
29393-32-6	$C_6H_8O_3$	5-acétyldihydro-2(3H)-furanone	✓				✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
non identifié	$C_6H_8O_4$	DGP (1,4 :3,6-dianhydro- α -d-glucopyranose)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1575-57-1	$C_6H_{10}O_3$	1-(acétyloxy)-2-butanone	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
498-07-7	$C_6H_{10}O_5$	lévoglucosan	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
95-48-7	C_7H_8O	2-méthylphénol					✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
90-05-1	$C_7H_8O_2$	guaiacol (2-méthoxyphénol)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

TABLE 5.4.3: Liste des espèces identifiées par les trois laboratoires et des biomasses à partir desquelles ces espèces ont été identifiées (P : Pin, F : Frêne, M : Miscanthus, PB : Paille de blé) [2/2].

#CAS	Formule brute	Composé	CIRAD				CEA				CRITT			
			P	F	M	PB	P	F	M	PB	P	F	M	PB
21835-01-8	$C_7H_{10}O_2$	3-éthyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
496-16-2	C_8H_8O	coumaran (2,3-dihydrobenzofuran)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
93-51-6	$C_8H_{10}O_2$	méthyl guaiacol (4-méthyl-2-méthoxyphénol)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
501-94-0	$C_8H_{10}O_2$	tyrosol (4-hydroxy-benzénéthanol)		✓				✓	✓	✓	✓		✓	
91-10-1	$C_8H_{10}O_3$	syringol (2,6-diméthoxyphénol)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
7786-61-0	$C_9H_{10}O_2$	4-vinylguaiacol (2-méthoxy-4-vinylphénol)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
498-02-2	$C_9H_{10}O_3$	acétovanillone (1-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl)-éthanone)	✓	✓			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
306-08-1	$C_9H_{10}O_4$	acide homovanillique (4-hydroxy-3-méthoxyphényl acide acétique)	✓				✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
134-96-3	$C_9H_{10}O_4$	syringaldéhyde (4-hydroxy-3,5-diméthoxybenzaldéhyde)		✓	✓	✓		✓			✓	✓	✓	✓
2785-89-9	$C_9H_{12}O_2$	4-éthyl-2-méthoxyphénol	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
458-36-6	$C_{10}H_{10}O_3$	coniféraldéhyde	✓				✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
97-53-0	$C_{10}H_{12}O_2$	eugénol	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
97-54-1	$C_{10}H_{12}O_2$	isoeugénol	✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
2503-46-0	$C_{10}H_{12}O_3$	guaiacylacétone	✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
2478-38-8	$C_{10}H_{12}O_4$	acétosyringone		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
7785-70-8	$C_{10}H_{16}$	1-R-α-pinène	✓				✓					✓		
79-92-5	$C_{10}H_{16}$	camphène	✓				✓					✓		
98-55-5	$C_{10}H_{18}O$	α -terpinéol	✓				✓					✓		
475-20-7	$C_{15}H_{24}$	longifolène	✓				✓					✓		

TABLE 5.4.4: Liste des espèces identifiées par deux laboratoires et des biomasses à partir desquelles ces espèces ont été identifiées.
Légende : P : Pin, F : Frêne, M : Miscanthus, PB : Paille de blé; bleu : composé quantifié.

#CAS	Formule brute	Composé	CIRAD				CEA				CRIT			
			P	F	M	PB	P	F	M	PB	P	F	M	PB
64-18-6	$C_2H_2O_2$	acide formique	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
96-35-5	$C_3H_6O_3$	hydroxy-méthylacétique acide ester							✓	✓				✓
431-03-8	$C_4H_6O_2$	2,3-butanedione	✓										✓	✓
368-37-9	$C_4H_6O_2$	succindialdéhyde	✓	✓	✓	✓							✓	✓
513-86-0	$C_4H_8O_2$	3-hydroxy-2-butanone							✓	✓	✓	✓	✓	✓
107-92-6	$C_4H_8O_2$	acide butanoïque							✓	✓	✓	✓	✓	✓
23147-58-2	$C_4H_8O_4$	glycolaldéhyde dimère	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
10493-98-8	$C_5H_6O_2$	2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
52449-98-6	$C_5H_7ClO_2$	tétrahydrofuran-2-carbonylchloride		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
120-92-3	C_5H_8O	cyclopentanone							✓	✓	✓	✓	✓	✓
600-14-6 ou 565-61-7	$C_5H_8O_2$ ou $C_6H_{12}O$	2,3-pentanedione ou 3-méthyl-2-pentanone	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
123-42-2	$C_6H_{12}O$	4-hydroxy-4-méthyl-2-pentanone		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1120-73-6	C_6H_8O	2-méthyl-2-cyclopenten-1-one							✓	✓	✓	✓	✓	✓
2758-18-1	C_6H_8O	3-méthyl-2-cyclopenten-1-one	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
80-71-7	$C_6H_8O_2$	cyclotène	✓						✓	✓	✓	✓	✓	✓
95-71-6	$C_7H_8O_2$	2-méthyl-1,4-benzènediol							✓	✓	✓	✓	✓	✓
10551-58-3	$C_8H_8O_4$	5-acétoxyméthyl-2-furaldéhyde	✓										✓	✓
2669-94-5	$C_9H_8O_3$	6-hydroxy-hydrocoumarin	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
829-20-9	$C_{10}H_{12}O_3$	2',4'-diméthoxyacétophénone		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
527-84-4 ou 99-87-6	$C_{10}H_{14}$	o-cymène ou p-cymène	✓										✓	✓
36262-09-6	$C_{10}H_{14}$	thuja-2,4(10)-diène	✓										✓	✓
2785-87-7	$C_{10}H_{14}O_2$	2-méthoxy-4-propylphénol	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
127-91-3	$C_{10}H_{16}$	β -pinène	✓						✓	✓	✓	✓	✓	✓
138-86-3 ou 5989-27-5	$C_{10}H_{16}$	limonène ou d-limonène	✓										✓	✓
6627-88-9	$C_{11}H_{14}O_3$	méthoxyeugénol		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1137-12-8	$C_{15}H_{24}$	longicycène	✓										✓	✓

TABLE 5.4.5: Liste des espèces identifiées par un laboratoire et des biomasses à partir desquelles ces espèces ont été identifiées.
Légende : P : Pin, F : Frêne, M : Miscanthus, PB : Paille de blé ; bleu : composé quantifié.

#CAS	Formule brute	Composé	CIRAD				CEA				GRITT					
			P	F	M	PB	P	F	M	PB	P	F	M	PB		
50-21-5	$C_3H_6O_3$	acide lactique					✓									
513-85-9	$C_4H_{10}O_2$	2,3-butanediol														✓
2892-51-5	$C_4H_2O_4$	3,4-dihydroxy-3-cyclobutène-1,2-dione														✓
543-75-9	$C_4H_6O_2$	1,4-Dioxène														✓
600-22-6	$C_4H_6O_3$	méthyl pyruvate														✓
19444-84-9	$C_4H_6O_3$	2-Hydroxy-γ-butyrolactone														✓
13831-30-6 ou 542-59-6	$C_4H_6O_4$ ou $C_4H_8O_3$	acétyloxy-acide acétique ou monoacétate 1,2-éthannediol														✓ ✓
109-99-9	C_4H_8O	tétrahydrofurane														✓ ✓
547-64-8	$C_4H_8O_3$	méthyl-2-hydroxypropanoate														✓ ✓
930-60-9	$C_5H_4O_2$	4-cyclopentène-1,3-dione					✓	✓	✓	✓						
498-60-2	$C_5H_4O_2$	3-furaldéhyde					✓	✓	✓	✓						
3008-40-0 ou 10493-98-8	$C_5H_6O_2$	1,2-cyclopentanedione ou 2-cyclopenten-1-one,2-hydroxy-														✓ ✓ ✓
22122-36-7	$C_5H_6O_2$	3-méthyl-(5H)-furan-2-one						✓	✓	✓						
6124-79-4	$C_5H_6O_2$	4-méthyl-(5H)-furan-2-one					✓	✓	✓	✓						
591-11-7	$C_5H_6O_2$	5-méthyl-(5H)-furan-2-one														✓
814-78-8	C_5H_8O	3-méthyl-3-buten-2-one					✓									
542-28-9	$C_5H_8O_2$	tétrahydro-(2H)-pyran-2-one														✓
592-20-1	$C_5H_8O_3$	1-acétyloxy-2-propanone	✓	✓	✓	✓										
32780-06-6	$C_5H_8O_3$	(S)-(+)-2',3'-dideoxyribonolactone														✓
4505-38-8	$C_6H_6O_2$	1,4-cyclohex-2-enedione														✓
120-80-9	$C_6H_6O_2$	1,2-benzenediol														✓
17678-19-2	$C_6H_6O_3$	furyl-hydroxy-méthylcétone					✓	✓	✓	✓						✓
37112-31-5	$C_6H_6O_3$	lévoglucoosénone	✓													
1073-96-7	$C_6H_6O_4$	3,5-dihydroxy-2-méthyl-4(H)-pyran-4-one														✓
62-53-3	C_6H_7N	aniline														✓
930-68-7	C_6H_8O	2-cyclohexen-1-one														✓ ✓

TABLE 5.4.6: Liste des espèces identifiées par un laboratoire et des biomasses à partir desquelles ces espèces ont été identifiées.
Légende : P : Pin, F : Frêne, M : Miscanthus, PB : Paille de blé ; bleu : composé quantifié.

#CAS	Formule brute	Composé	CIRAD				CEA				CRIT						
			P	F	M	PB	P	F	M	PB	P	F	M	PB			
non identifié	$C_6H_8O_4$	LAC 1-hydroxy(1R)-3,6dioxabicyclo[3.2.1]octan-2-one	✓	✓	✓												
4437-51-8	$C_6H_{10}O_2$	bipropionyl													✓		✓
123-62-6	$C_6H_{10}O_3$	anhydride d'acide propanoïque													✓		✓
123-08-0	$C_7H_6O_2$	4-hydroxybenzaldehyde			✓												
106-44-5	C_7H_8O	p-cresol (4-méthylphénol)													✓		✓
488-17-5	$C_7H_8O_2$	3-méthyl-1,2-benzènediol													✓		✓
623-17-6	$C_7H_8O_3$	acétate de 2-furanméthanol													✓		✓
934-00-9	$C_7H_8O_3$	3-méthoxy-1,2-benzènediol													✓		✓
1121-05-7	$C_7H_{10}O$	2,3-diméthyl-2-cyclopenten-1-one													✓		✓
1123-19-9	$C_7H_{10}O_3$	3-acétyldihydro-3-méthyl-2(3H)-furanone													✓		
30434-64-1	$C_7H_{10}O_3$	3,4-diméthyl-2-cyclopenten-1-one													✓		✓
2883-45-6 ou 2051-78-7	$C_7H_{12}O$ ou $C_7H_{12}O_2$	1,6-heptadien-4-ol ou 2-propényl acide butanoïque ester													✓		✓
271-89-6	$C_8H_6O_4$	benzofurane				✓											
18278-34-7	$C_8H_8O_3$	4-hydroxy-2-méthoxy-benzaldéhyde													✓		✓
672-13-9	$C_8H_8O_3$	2-hydroxy-5-méthoxy-benzaldéhyde													✓		
95-65-8	$C_8H_{10}O$	3,4-diméthylphénol	✓	✓	✓												
620-17-7	$C_8H_{10}O$	3-éthylphénol			✓	✓											
90-00-6 ou 620-17-7	$C_8H_{10}O$	2-éthylphénol ou 3-éthylphénol													✓		✓
123-07-9	$C_8H_{10}O$	4-éthylphénol								✓	✓	✓	✓				
22319-31-9	$C_8H_{14}O$	4-méthyl-4-hepten-3-one								✓	✓	✓	✓				
13062-78-7 ou 1202-66-0	$C_9H_{11}NO_2$ ou $C_{10}H_{13}NO_2$	n-formyl-tyramine ou n-acetyltyramine															✓
6638-07-05	$C_9H_{12}O_3$	4-méthylsyringol													✓		✓
124-19-6	$C_9H_{18}O$	nonanal	✓														
1195-32-0	$C_{10}H_{12}$	p-cymène	✓														
19784-98-6	$C_{10}H_{12}O_2$	(E)-2-méthoxy-5-(1-propenyl)-phénol													✓		
5932-68-3	$C_{10}H_{12}O_2$	trans-isoeugenol	✓														
5912-86-7 ou 97-54-1	$C_{10}H_{12}O_2$	cis-isoeugenol													✓		✓

TABLE 5.4.7: Liste des espèces identifiées par un laboratoire et des biomasses à partir desquelles ces espèces ont été identifiées.
Légende : P : Pin, F : Frêne, M : Miscanthus, PB : Paille de blé ; bleu : composé quantifié.

#CAS	Formule brute	Composé	CIRAD				CEA				CRITT						
			P	F	M	PB	P	F	M	PB	P	F	M	PB			
1202-66-0	$C_{10}H_{13}NO_2$	N-acétyltyramine	✓														
30460-92-5	$C_{10}H_{14}O$	α -pinocarvone	✓														
124-76-5 ou 507-70-0	$C_{10}H_{14}O$	iso-borneol ou endo-borneol	✓														
564-94-3	$C_{10}H_{14}O$	myrténal	✓														
80-57-9 ou 1196-01-6	$C_{10}H_{14}O$	2-pinèn-4-one ou verbénone	✓														
6443-69-2	$C_{10}H_{14}O_3$	3,4,5-triméthoxytoluène		✓	✓	✓											
123-35-3	$C_{10}H_{16}$	β -myrcène	✓														
99-83-2	$C_{10}H_{16}$	α -phellandrène	✓														
99-86-5	$C_{10}H_{16}$	α -terpinène	✓														
555-10-2	$C_{10}H_{16}$	β -phellandrène	✓														
99-85-4	$C_{10}H_{16}$	γ -terpinène	✓														
586-62-9	$C_{10}H_{16}$	α -terpinolène	✓														
5794-03-6 ou 471-84-1	$C_{10}H_{16}$	d-camphène ou α -fenchène											✓				
1686-14-2	$C_{10}H_{16}O$	α -pinène époxide	✓														
4501-58-0	$C_{10}H_{16}O$	α -campholénal	✓														
91819-58-8	$C_{10}H_{16}O$	α -campholène aldéhyde											✓				
547-61-5	$C_{10}H_{16}O$	L-trans-pinocarvénol	✓														
1845-30-3	$C_{10}H_{16}O$	cis-verbénol	✓														
5947-36-4	$C_{10}H_{16}O$	pinocarvénol											✓				
22627-95-8	$C_{10}H_{18}O$	exo-fenchol	✓														
138-87-4	$C_{10}H_{18}O$	β -terpineol	✓														
562-74-3	$C_{10}H_{18}O$	terpinèn-4-ol	✓														
464-45-9	$C_{10}H_{18}O$	borneol												✓			
non identifié	$C_{14}H_{22}O$	(+)-Longicamphénylone	✓														
21391-99-1	$C_{15}H_{20}$	α -calacorène	✓														
483-77-2	$C_{15}H_{22}$	L-calamène	✓														
17699-14-8	$C_{15}H_{24}$	α -cubébène	✓														
5989-08-2	$C_{15}H_{24}$	longijimène	✓														

TABLE 5.4.8: Liste des espèces identifiées par un laboratoire et des biomasses à partir desquelles ces espèces ont été identifiées.
Légende : P : Pin, F : Frêne, M : Miscanthus, PB : Paille de blé; bleu : composé quantifié.

#CAS	Formule brute	Composé	CIRAD				CEA				CRITT							
			P	F	M	PB	P	F	M	PB	P	F	M	PB				
22469-52-9	$C_{15}H_{24}$	cyclosativène	✓															
3856-25-5	$C_{15}H_{24}$	α -copaène	✓															
87-44-5	$C_{15}H_{24}$	caryophyllène	✓															
6753-98-6	$C_{15}H_{24}$	humulène	✓															
483-76-1	$C_{15}H_{24}$	δ -cadinène	✓															
31983-22-9	$C_{15}H_{24}$	α -muurolène	✓															
523-47-7	$C_{15}H_{24}$	β -cadinène	✓															
41702-63-0	$C_{15}H_{24}$	épizonarène	✓															
16728-99-7	$C_{15}H_{24}$	Cada-1,4-diène	✓															
14912-44-8	$C_{15}H_{24}$	ylangène														✓		
30021-74-0	$C_{15}H_{24}$	γ -muurolène	✓															
1139-30-6	$C_{15}H_{24}O$	oxyde de caryophyllène	✓															
465-24-7	$C_{15}H_{26}O$	longibornéol														✓		
76-50-6	$C_{15}H_{26}O_2$	bornyl isovalérate	✓															
502-69-2	$C_{16}H_{36}O$	phytone															✓	
112-39-0	$C_{17}H_{34}O$	méthyl acide palmitique ester															✓	
26549-04-2	$C_{19}H_{28}$	Phenanthrène, 7-ethenyl-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,8,10,10a-dodecahydro-4a,7-diméthyl-1-méthylène-, [4a. α ,4a. β ,7. β ,10a. β .)]-															✓	
1235-74-1	$C_{21}H_{30}O_2$	Méthyl abiéta-8,11,13-trièn-18-oate															✓	

Annexe 3.1 : Synthèse bibliographique des solvants potentiels

Dans le cadre de l'étude des solvants verts pour l'extraction liquide - liquide des composés valorisables des condensats de torréfaction, les propriétés physiques de 70 solvants ont été recensées et comparées (cf tableau 5.4.9 au tableau 5.4.13).

Nous nous sommes intéressés aux solvants classiques de l'industrie chimique comme les hydrocarbures, les cétones, et les alcools mais aussi aux solvants présentant un potentiel « vert » : les acides, les alcools, les aldéhydes, les éthers, les cétones, les esters et diesters, les furanes, les huiles et les terpènes.

TABLE 5.4.9: Critères physiques des solvants candidats (1/5).

Famille	CAS	Nom	Hydrosolubilité à 20°C	Miscibilité dans l'eau	Teb (°C)	viscosité (cP)	Tension superficielle (mN/m)	Toxicité	COV
acide	110-17-8	Acide fumarique	6,3 g/L	miscible		45,79	6	GHS07	
acide	6915-15-7	Acide malique	319 g/L	miscible		inconnu	35	GHS07	
acide	97-65-4	Acide itaconique	inconnu	miscible		13,8	60	GHS07	
alcool	71-36-3	1-Butanol	7,80%	immiscible	116	2,91	25	GHS02, GHS05, GHS07	oui
alcool	78-92-2	2-Butanol	85 g/L	immiscible	108	3,94	23	GHS02, GHS07	oui
alcool	458-35-5	Alcool coniférylique	inconnu	immiscible	163°C /4hPa	inconnu	inconnu	non toxique	non
alcool	64-17-5	Éthanol	> 500 g/L	miscible	78,5	1,18	23	non toxique	oui
alcool	75-65-0	alcool t-butylrique	> 500 g/L	miscible	82,78	6,27	20	GHS02, GHS07	oui
alcool	107-21-1	Ethylène glycol	> 500 g/L	miscible	197,6	21,07	48	GHS07, GHS08	non
alcool	56-81-5	Glycérol	> 500 g/L	miscible	290	1334	63	non toxique	non
alcool	102-76-1	Triacétate de glycérol	71,5 g/L	immiscible	259	22,39	37	non toxique	non
alcool	123-51-3	Isoamyl alcool (3-méthyl-1-butanol)	24 g/L	immiscible	132	4,3	24	GHS02, GHS07	oui
alcool	504-63-2	Triméthylèneglycol (1,3-Propanediol)	100 g/L	miscible		29,61	46	non toxique	
alcool	57-55-6	Propylèneglycol	> 500 g/L	miscible	188	58,16	36	non toxique	oui
alcool	50-70-4	Sorbitol	830 g/L	soluble		inc	63	non toxique	
aldéhyde	100-52-7	Benzaldéhyde	inconnu	faible miscibilité		1,49	39	GHS07	
aldéhyde	98-01-1	Furfural	83 g/L	immiscible	161,7	1,7	44	GHS06, GHS08	oui

TABLE 5.4.10: Critères physiques des solvants candidats (2/5).

Famille	CAS	Nom	Hydro-solubilité à 20°C	Miscibilité dans l'eau	Teb (°C)	viscosité (cP)	Tension superficielle (mN/m)	Toxicité	COV
cétone	123-42-2	Diacétone alcool	> 500 g/L	miscible	167,9	3,39	30	GHS02, GHS07	oui
cétone	931-40-8	Carbonate de glycérol	64 g/L	miscible				non toxique	
cétone	108-10-1	4-méthyl-2-pentanone (MIBK)	16 g/L	immiscible	116,2	0,58	24	GHS02, GHS07	oui
cétone	78-93-3	butanone (MEK)	275 g/L	immiscible	79,6	0,41	25	GHS02, GHS07	oui
cétone	108-94-1	cyclohexanone	25 g/L	immiscible	155,6	2,23	35	GHS02, GHS05, GHS07	oui
cétone	78-59-1	isophorone	12 g/L	immiscible	215,2	2,59	32	GHS07, GHS08	oui
cétone	872-50-4	n-méthylpyrrolidone	soluble	miscible	202	2,08	43	GHS07, GHS08	oui
diester	141-28-6	Diéthyladipate	inconnu	immiscible	251	inconnu	inconnu	non toxique	
diester	141-04-8	Diisobutyladipate	0	immiscible	293	inconnu	inconnu	inconnu	
diester	627-93-0	Diméthyladipate	0	immiscible		inconnu	inconnu	non toxique	non
diester	616-38-6	Diméthylcarbonate	139 g/L	immiscible	90,6	0,63	29	non toxique	oui
diester	1119-40-0	Diméthylglutarate / DBE-5	53 g/L	immiscible		inconnu	inconnu	non toxique	
diester	5306-85-4	Diméthyl isosorbide	inconnu	immiscible		inconnu	inconnu	non toxique	
diester	106-65-0	Diméthyl succinate	122,9 g/L	immiscible		2,76	36	non toxique	

TABLE 5.4.11: Critères physiques des solvants candidats (3/5).

Famille	CAS	Nom	Hydro-solubilité à 20°C	Miscibilité dans l'eau	Teb (°C)	viscosité (cP)	Tension superficielle (mN/m)	Toxicité	COV
ester	123-86-4	Acétate de n-butyl	6,8 g/L	immiscible	126	0,73	25	GHS02, GHS07	oui
ester	138-22-7	Lactate de butyle	34 g/L	immiscible	188	inconnu	inconnu	GHS07	
ester	106-18-3	Laurate de butyle	inconnu	immiscible	180°C à 24hPa	inconnu	inconnu	non toxique	
ester	110-36-1	Butyl myristate	inconnu	immiscible		huileux	inconnu	inconnu	
ester	141-78-6	Acétate d'éthyle	87 g/L	immiscible				GHS02, GHS07	oui
ester	97-64-3	Lactate d'éthyle	> 500 g/L	miscible	154,5	0,46	24	GHS02, GHS05, GHS07	oui
ester	106-33-2	Laurate d'éthyle	inconnu	immiscible	269	inconnu	inconnu	non toxique	
ester	544-35-4	Linoléate d'éthyle	inconnu	immiscible	224°C /17mmHg	inconnu	inconnu	non toxique	
ester	124-06-1	Myristate d'éthyle	inconnu	immiscible	178°C /12mmHg	inconnu	inconnu	non toxique	
ester	628-97-7	Palmitate d'éthyle	inconnu	immiscible	192°C /10mmHg	inconnu	inconnu	non toxique	
ester	111-61-5	Stéarate d'éthyle	inconnu	immiscible	215°C /15mmHg	inconnu	inconnu	GHS07	
ester	547-64-8	Lactate de méthyle	inconnu	miscible	262	3,43	34	GHS02, GHS07	

TABLE 5.4.12: Critères physiques des solvants candidats (4/5).

Famille	CAS	Nom	Hydrosolubilité à 20°C	Miscibilité dans l'eau	Teb (°C)	viscosité (cP)	Tension superficielle (mN/m)	Toxicité	COV
ester	111-82-0	Méthyl laurate	0	immiscible	262	3,12	31	GHS09	
ester	112-63-0	Méthyl linoléate	0	immiscible	207°C /14,7hPa	lnlioux	inconnu	non toxique	
ester	124-10-7	Méthyl myristate	0	immiscible	323	lnlioux	inconnu	GHS07	
ester	112-39-0	Méthyl palmitate	0	immiscible	185°C /10mmHg	inconnu	inconnu	non toxique	
ester	112-61-8	Méthyl stéarate	0	immiscible	443	inconnu	inconnu	non toxique	
ester	123-92-2	Isoamyl acétate	2 g/L	immiscible	142	0,86	25	GHS02	oui
ester	110-19-0	Isobutyl acétate	6,7 g/L	immiscible	117	0,7	24	GHS02	oui
ester	108-21-4	Isopropyl acétate	29 g/L	immiscible	88,5	0,53	22	GHS02, GHS07	oui
ester	79-20-9	Méthyl acétate	24,5 g/L	immiscible	56,9	0,38	25	GHS02, GHS07	oui
ester	111-82-0	Méthyl dodécanoate	0,00759 g/L	immiscible	262	3,12	30	GHS09	
ester	112-62-9	Méthyl oléate	0	immiscible	218,5	6,07	32	non toxique	
ester	109-60-4	n-Propyl acétate	23 g/L	immiscible	101,6	0,59	25	GHS02, GHS07	oui
ester	108-29-2	γ-Valérolactone	inconnu	miscible		2,59	34	non toxique	
ether	74398-71-3	castor oil glycidyl éther	inconnu	immiscible		visqueux	inconnu	GHS07	
ether	109-99-9	THF	> 500 g/L	miscible	67	0,48	27	GHS02, GHS07, GHS08	oui
ether	96-48-0	γ-butyrolactone	> 500 g/L	miscible	206,89	1,89	39	GHS05, GHS07	oui
furane	98-00-0	Alcool furfurylique	> 500 g/L	miscible	170	5,6	39	GSH06, GHS08	oui
furane	96-47-9	2-Méthyl tétrahydrofurane	inconnu	soluble				GHS02, GHS05, GHS07	
huile	8001-79-4	castor oil (huile de ricin)	0	immiscible	313	visqueux	inconnu	non toxique	

TABLE 5.4.13: Critères physiques des solvants candidats (5/5).

Famille	CAS	Nom	Hydro-solubilité à 20°C	Miscibilité dans l'eau	Teb (°C)	viscosité (cP)	Tension superficielle (mN/m)	Toxicité	COV
hydrocarbure	110-82-7	Cyclohexane	0,055 g/L	immiscible	80,7	0,91	26	GHS02, GHS07, GHS08, GHS09	oui
hydrocarbure	142-82-5	n-Heptane	0,05 g/L	immiscible	98,4	0,41	20	GHS02, GHS07, GHS08, GHS09	oui
hydrocarbure	110-54-3	n-Hexane	0,076 g/L	immiscible	68,73	0,31	18	GHS02, GHS07, GHS08, GHS09	oui
hydrocarbure	124-18-5	n-Décane	insoluble	immiscible	174,1	0,92	24	GHS02, GHS08	oui
hydrocarbure aromatique	100-51-6	Alcool benzylique	4%	immiscible	205,3	6,06	39	GHS07	oui
terpène	5989-27-5	d-Limonène	0,013 g/L	immiscible	175	0,99	27	GHS02, GHS07, GHS08, GHS09	oui

Annexe 3.2 : Présentation du modèle A-UNIFAC

Le calcul du terme associatif γ^{assoc} est basé sur la théorie statistique d'association des fluides (SAFT) et sur l'approche de contribution de groupes proposée par Zabaloy et al.[36] et Gros et al. [37] pour l'équation d'état associative GCA-EOS. Dans le cas de l'équation GCA-EOS, le terme d'interaction par association est déterminé à partir du nombre de sites de liaisons présents dans chaque molécule. Cette méthode a été transposée aux groupes fonctionnels du modèle A-UNIFAC présentant des sites associatifs.

$$\ln \gamma = \ln \gamma^{comb} + \ln \gamma^{res} + \ln \gamma^{assoc} \quad (5.4.1)$$

$$\ln \gamma^{assoc} = \sum_{k=1}^{n_G} \left\{ \nu_k^i \sum_{l=1}^{M_k} \left[\ln \left(\frac{X^{(l,k)}}{X_i^{(l,k)}} \right) + \frac{X_i^{(l,k)} - 1}{2} \right] + r_i \rho_k \sum_{l=1}^{M_k} \left(\frac{1 - X_i^{(l,k)}}{2} \right) \right\} \quad (5.4.2)$$

$$X^{(l,k)} = \left[1 + \sum_{n=1}^{n_G} \sum_{m=1}^{M_k} \rho_n^* X_i^{(m,n)} \Delta^{(l,k,m,n)} \right]^{-1} \quad (5.4.3)$$

$$X_i^{(l,k)} = \left[1 + \sum_{n=1}^{n_G} \sum_{m=1}^{M_k} (\rho_n^*)_i X_i^{(m,n)} \Delta^{(l,k,m,n)} \right] \quad (5.4.4)$$

$$\rho_n = \frac{\sum_{i=1}^{n_C} \nu_n^i x_i}{\sum_{i=1}^{n_C} r_i x_i} \quad (5.4.5)$$

$$(\rho_n)_i = \frac{\nu_n^i}{r_i} \quad (5.4.6)$$

Annexe 3.3 : Méthode analytique de quantification du milieu modèle par GC - FID

Présentation des paramètres de l'appareil

Une méthode de quantification par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC - FID, voir figure 5.4.2) a été mise en place en collaboration avec M. Morere et V. Couderc (CRITT Génie des Procédés de Toulouse).

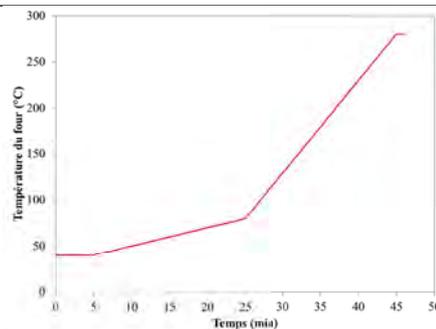


FIGURE 5.4.2: Photographie de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la détection par ionisation de flamme.

L'objectif est de développer une méthode afin de quantifier les composés suivants : l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propionique, l'acétol, le glycolaldéhyde, le formaldéhyde, l'eugénol, l'alcool furfurylique, le Furfural, le méthanol, le formaldéhyde, l'acétate d'éthyle. Pour cela, la colonne chromatographique et le détecteur à ionisation de flamme ont été paramétrés, et le solvant et l'étalon interne ont été choisis de sorte à séparer au mieux les pics et limiter la coélution des composés. La répétabilité des résultats a ensuite été vérifiée et la méthode de quantification a été validée. Le choix des paramètres est présenté dans le tableau 5.4.14.

TABLE 5.4.14: Paramètres de la colonne chromatographique et du détecteur à ionisation de flamme.

Chromatographe	Trace GC Ultra Triplus
Colonne	FactorFour Capillary Column Colonne polaire : VF-5MS Dimensions : 60m*0,232mm*1 μ m
Injecteur	Split Température : 260°C Débit de split : 30 mL/min Ratio de split : 20
Gaz vecteur	Hélium Débit : 1,5 mL/min
Détecteur FID	Température : 250°C Débit d'air : 350 mL/min Débit d'hydrogène : 35 mL/min
Programmation de la température de chauffage de la colonne	Température initiale : 40°C pendant 5 min Rampe 1 : 2°C/min jusqu'à 80°C Rampe 2 : 10°C/min jusqu'à 280°C 280°C pendant 1 min
Durée de l'analyse	46 min
Éluant	Acétone
Étalon interne	3-méthyl-1-butanone



Résultats

La gamme de concentration couverte par l'étalonnage est large du fait de la grande disparité des échantillons : elle varie de 200 ppm à 5000 ppm. La répétabilité a été vérifiée par quatre répétitions des analyses de chaque gamme de concentration. De plus, les analyses des échantillons de concentration 1000 ppm ont été répétées six fois et les coefficients de variation ont été calculés pour valider la répétabilité de la méthode :

$$CV = \frac{\sigma}{\bar{x}}.$$

Avec σ l'écart-type de l'échantillon et \bar{x} la moyenne de l'échantillon.

Table des temps de rétention

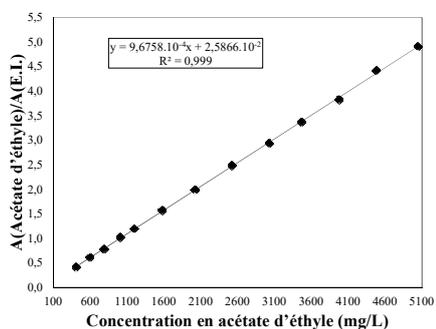
Les temps de rétention des composés analysés sont présentés dans le tableau 5.4.15.

TABLE 5.4.15: Temps de rétention des composés du milieu modèle et de l'étalon interne.

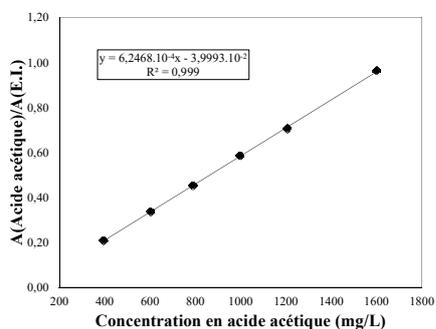
Composé	Temps de rétention (min)
Méthanol	5,35
Acide formique	5,53
Glycolaldéhyde	10,22
Acide acétique	10,93
Acétol	15,89
Acide propionique	17,72
3-méthyl-1-butanol (E.I.)	21,63
Furfural	28,89
Alcool furfurylique	29,69
Eugénol	41,18

Courbes d'étalonnage

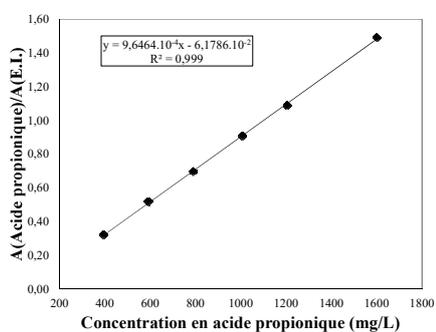
Les figures 5.4.3 et 5.4.4 présentent respectivement les courbes d'étalonnage des différents composés analysés et les résultats de répétitions des analyses des solutions de concentration 1000 ppm. Les droites d'étalonnage ne présentent pas de palier de saturation et sont linéaires. Les équations des droites d'étalonnage pour les différents composés sont présentés dans le tableau 5.4.16.



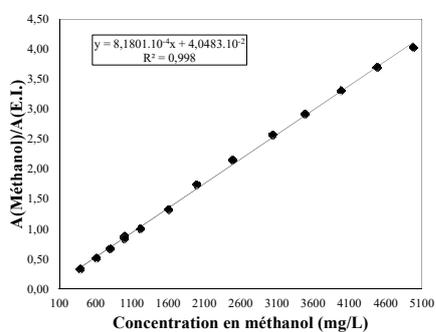
(a) Acétate d'éthyle.



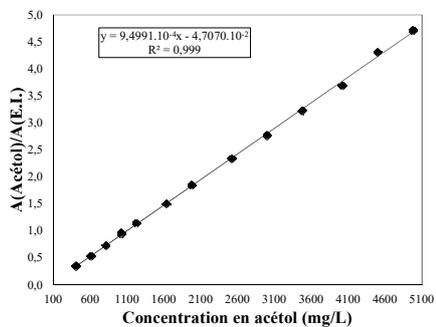
(b) Acide acétique.



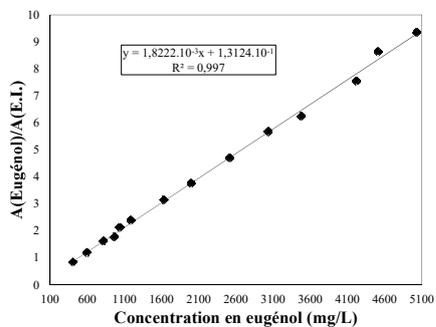
(c) Acide propionique.



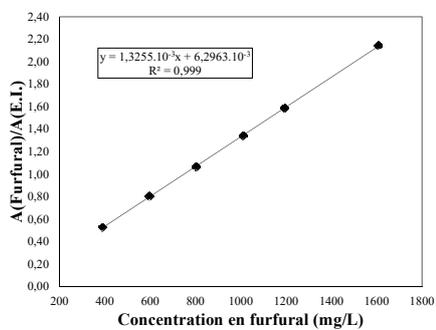
(d) Méthanol.



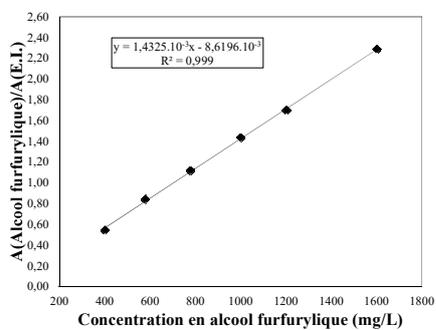
(e) Acétol.



(f) Eugénol.

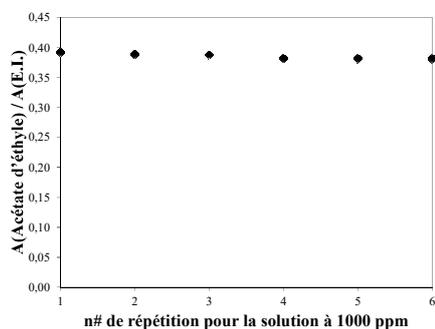


(g) Furfural.

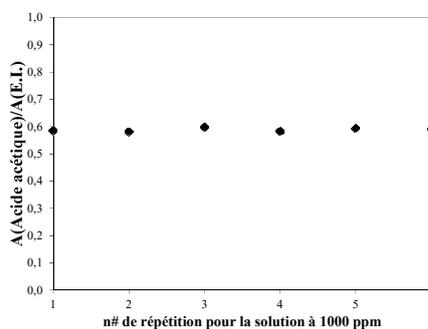


(h) Alcool furfurylique.

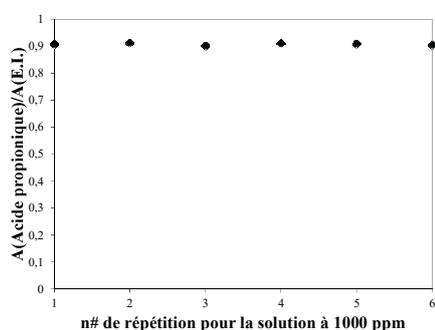
FIGURE 5.4.3: Courbes d'étalonnage.



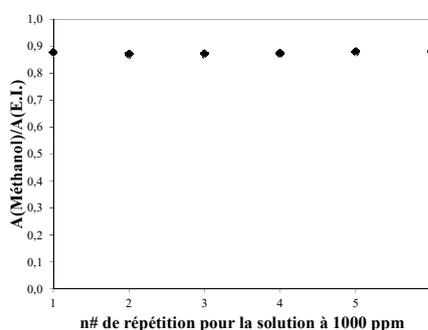
(a) Acétate d'éthyle.



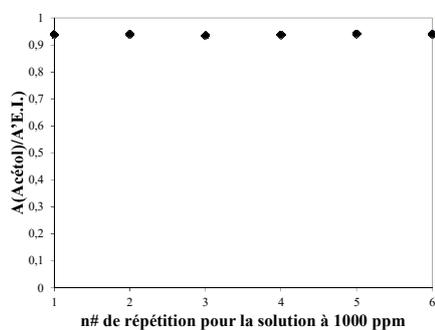
(b) Acide acétique.



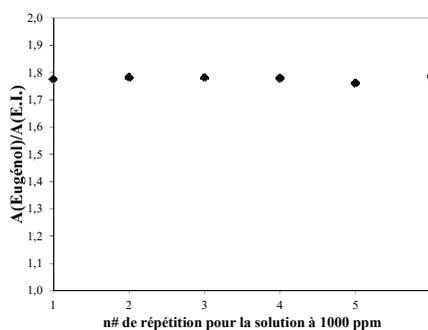
(c) Acide propionique.



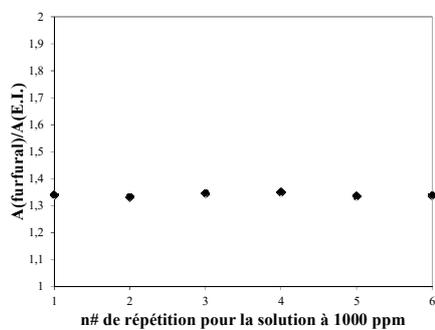
(d) Méthanol.



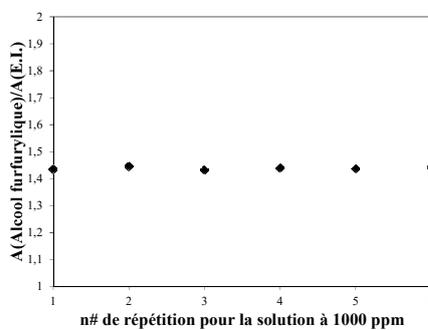
(e) Acéton.



(f) Eugéno.



(g) Furfural.



(h) Alcool furfurylique.

FIGURE 5.4.4: Répétition des analyses des solutions de concentration 1000 ppm.

TABLE 5.4.16: Équations des droites d'étalonnage.

Composé	Droite d'étalonnage
Acétate d'éthyle	$\frac{A(AE)}{A(E.I.)} = 9,67.10^{-4}C_{AE} + 2,58.10^{-2}$
Acide acétique	$\frac{A(AA)}{A(E.I.)} = 6,24.10^{-4}C_{AA} - 3,99.10^{-2}$
Acide propionique	$\frac{A(AP)}{A(E.I.)} = 9,64.10^{-4}C_{AP} - 6,17.10^{-2}$
Méthanol	$\frac{A(ME)}{A(E.I.)} = 8,18.10^{-4}C_{ME} + 4,04.10^{-2}$
Acétol	$\frac{A(AC)}{A(E.I.)} = 9,49.10^{-4}C_{AC} - 4,70.10^{-2}$
Eugénol	$\frac{A(EUG)}{A(E.I.)} = 1,82.10^{-3}C_{EUG} + 1,31.10^{-1}$
Furfural	$\frac{A(FUR)}{A(E.I.)} = 1,32.10^{-3}C_{FUR} + 6,29.10^{-3}$
Alcool furfurylique	$\frac{A(AFUR)}{A(E.I.)} = 1,43.10^{-3}C_{AFUR} - 8,62.10^{-3}$

Coefficients de variation

Les coefficients de variation des composés et de l'étalon interne ont été calculés à partir des répétitions des analyses des échantillons de concentration 1000 ppm (cf. tableau 5.4.17). Les coefficients de variation calculés sont du même ordre de grandeur et sont inférieurs à 5%, ce qui est tout à fait satisfaisant et valide la répétabilité de la méthode.

TABLE 5.4.17: Coefficients de variation.

Composé	Coefficient de variation du composé	Coefficients de variation de l'étalon interne (CV)
Acétate d'éthyle	1,16%	1,84%
Acide acétique	1,11%	2,60%
Acide propionique	1,43%	2,60%
Méthanol	1,44%	1,84%
Acétol	2,22%	1,84%
Eugénol	2,47%	1,84%
Furfural	1,49%	2,60%
Alcool furfurylique	1,36%	2,60%

Problèmes rencontrés

Problèmes de coélution

Étant donné le nombre important de composés à quantifier et les structures relativement proches de ces composés, nous observons plusieurs cas de coélution :

- acide acétique et glycolaldéhyde
- méthanol et acide formique
- acétol et acide propionique

De ce fait, il est impossible d'analyser par GC - FID des échantillons contenant en même temps ces paires de composés.

Cas du formaldéhyde et de ses dérivés

Les dérivés du formaldéhyde sont les poly(oxyméthylène) glycols et les poly(oxyméthylène) hémiformals. Ils sont obtenus par réaction du formaldéhyde dans l'eau et le méthanol. D'après la littérature, les dérivés du formaldéhyde ne sont observables que par RMN [21]. Il est aussi possible de quantifier la quantité globale en formaldéhyde par titration [22]. Nous avons en effet vérifié expérimentalement qu'il n'est pas possible d'analyser le formaldéhyde par GC-FID.

Cas du glycolaldéhyde

Nous avons rencontré un problème pour la quantification du glycolaldéhyde. Un même échantillon a été analysé après plusieurs jours de conservation au réfrigérateur et des résultats différents ont été obtenus (cf. figure 5.4.5). Le vieillissement prématuré des échantillons rend impossible une mesure fiable de la quantité de glycolaldéhyde.

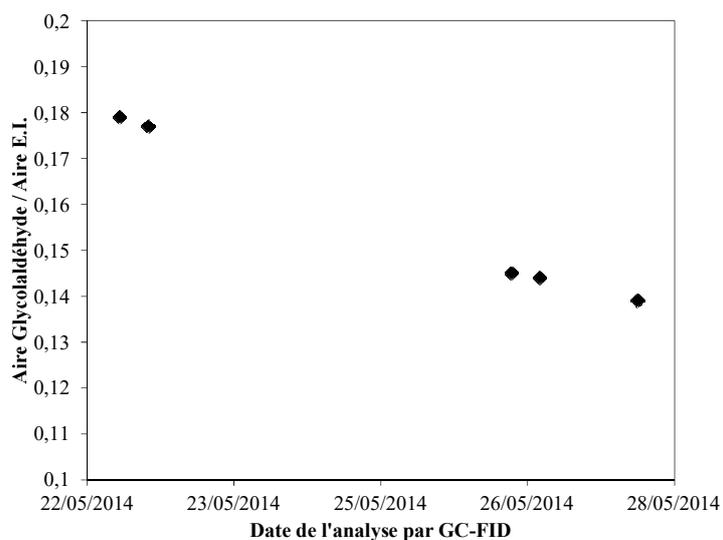


FIGURE 5.4.5: Observation du vieillissement du glycolaldéhyde au cours du temps.

Annexe 3.4 : Étude expérimentale des équilibres liquide-vapeur par ébulliométrie

Présentation de l'ébulliométrie sous vide

L'ébulliométrie est une méthode expérimentale pour étudier les équilibres liquide-vapeur de systèmes multiconstituants (principalement des binaires et des ternaires) et ainsi tracer les courbes de tension de vapeur des systèmes sous pression atmosphérique ou sous vide, à une température d'équilibre T entre une phase liquide et une phase vapeur. Grâce à l'ébulliométrie il est possible de déterminer les diagrammes de phase pour les binaires non renseignés dans la littérature, ou encore de valider le modèle identifié grâce à des données d'équilibre liquide-vapeur multiconstituants. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser un ébulliomètre sous vide proposé par la société Pignat (cf. figure 5.4.6). La figure 5.4.7 présente le schéma de principe de l'ébulliomètre sous vide.

Le mélange est introduit dans le corps en verre de l'ébulliomètre (volume maximal de 250 mL) via l'ouverture d'alimentation. Le système est chauffé par une résistance électrique placée dans un doigt de gant en verre. La puissance de la résistance électrique est fixée par consigne. Lorsque le système entre en ébullition, de la vapeur se forme et elle est condensée dans le condenseur et s'écoule vers le corps de l'ébulliomètre. Deux vannes de prélèvement permettent d'échantillonner la phase vapeur condensée et la phase liquide.

Le tableau 5.4.18 désigne les différents éléments de l'ébulliomètre. L'appareil est instrumenté par deux régulateurs. Le premier régulateur est relié au capteur de pression (PIC) et permet de réguler la pression dans l'ébulliomètre. Le second régulateur est utilisé pour fixer la puissance de chauffage de la résistance électrique, et la température de la phase vapeur est mesurée par une sonde Pt 100 (T1).

L'appareil est capable de fonctionner à pression atmosphérique et sous vide. La pompe à vide est branchée après la bonbonne d'air. La pompe à vide fonctionne en continu, l'électrovanne permet de maintenir le niveau de vide dans l'appareil. Quand

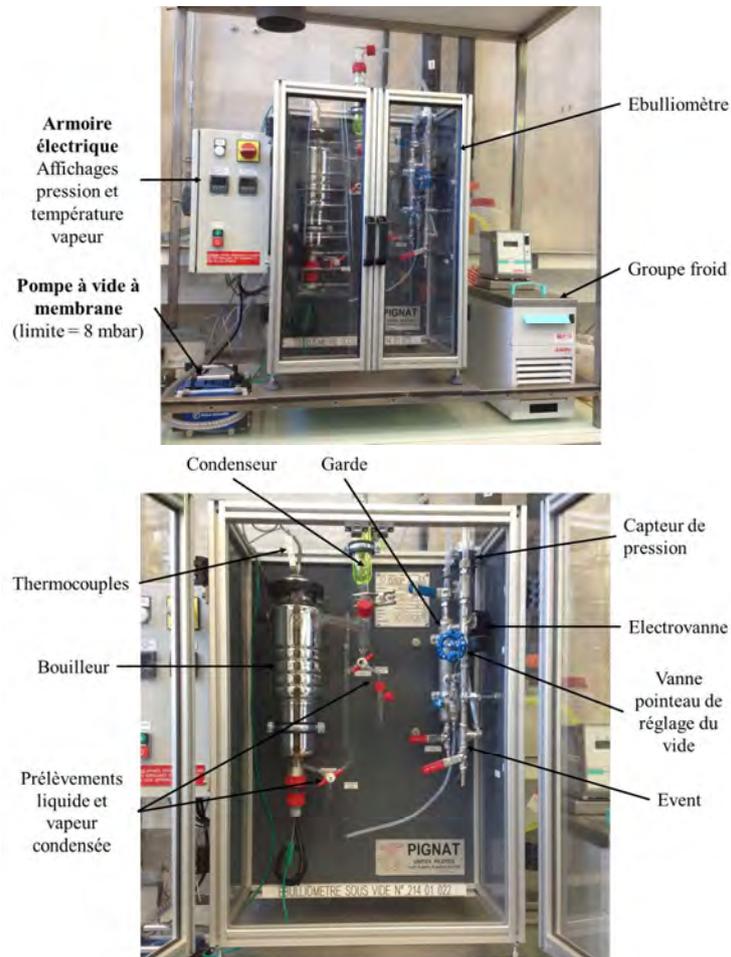


FIGURE 5.4.6: Photographies de l'ébulliomètre Pignat et de ses accessoires (pompe à vide, groupe froid).

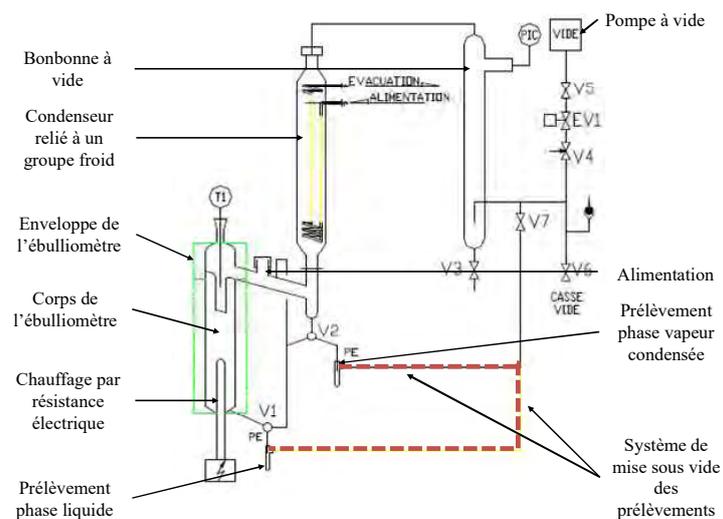


FIGURE 5.4.7: Ébulliomètre sous vide Pignat.

TABLE 5.4.18: Présentation des différents éléments de l'ébulliomètre.

Notation	Définition
V1	Vanne de prise d'échantillon en phase liquide
V2	Vanne de prise d'échantillon en phase vapeur
V3	Vanne de vidange de la garde-inox
V4	Vanne pointeau de réglage du vide
V5	Vanne d'isolement du vide
V6	Vanne d'évent
V7	Vanne de mise sous vide pour les tubes de prises d'échantillon
EV1	Électrovanne de régulation du vide
PIC	Capteur de pression absolue
T1	Capteur de température de la phase vapeur

EV1 est fermée, la pompe « vide » la bonbonne d'air et lorsque EV1 est ouverte, la pompe « vide » le procédé.

Le principal avantage de l'ébulliomètre sous vide Pignat est qu'il offre la possibilité d'échantillonner les phases liquide et vapeur au cours des expériences, aussi bien à pression atmosphérique que sous vide. Cela permet de caractériser entièrement l'équilibre : la pression, la température et les compositions des phases liquide et vapeur sont connus à l'équilibre liquide - vapeur. Les prélèvements de la phase liquide et de la phase condensée sont ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC - FID).

Validation des performances de l'ébulliomètre

Utilisation de l'ébulliomètre à pression atmosphérique

Pour vérifier les performances de l'appareil à pression atmosphérique nous avons étudié le comportement à l'équilibre liquide - vapeur du binaire eau - éthanol à pression atmosphérique. En effet, de nombreuses données expérimentales sont disponibles dans la littérature pour comparaison, les températures d'ébullition ne sont pas très élevées, et le système n'est pas visqueux. Le binaire eau - éthanol est bien adapté pour valider les performances de l'appareil.

La figure 5.4.8 montre le diagramme de phase du binaire eau - éthanol à pres-

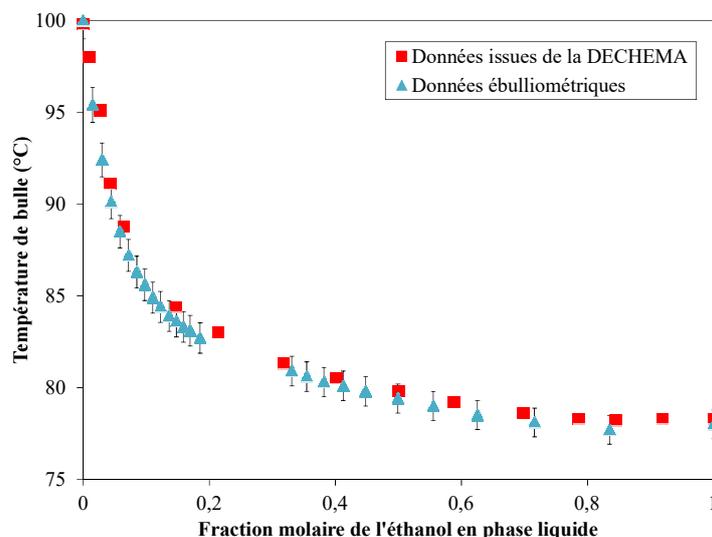


FIGURE 5.4.8: Étude ébulliométrique de l'équilibre liquide - vapeur du binaire eau - éthanol à $P = 997$ mbar (triangles bleus). Comparaison avec les données expérimentales issues de la DECHEMA (carrés rouges).

sion atmosphérique, il est tout à fait en accord avec les données disponibles dans la littérature. Nous pouvons donc valider les performances de l'ébulliomètre à pression atmosphérique.

Utilisation de l'ébulliomètre sous pression réduite

Difficultés expérimentales rencontrées sous pression réduite et améliorations apportées Le principal problème rencontré lors de l'utilisation de l'ébulliomètre est la stabilisation de l'appareil sous pression réduite. Pendant l'ébullition, la pression se déstabilise et l'appareil s'engorge. Les deux phénomènes sont liés : quand des bulles sont produites et entraînent le liquide, la pression se déstabilise ce qui conduit à un engorgement d'autant plus important. Une mauvaise régulation de la pression et/ou un chauffage mal contrôlé pourraient être en cause. La pression est régulée par un PID dont les paramètres ont été vérifiés et validés hors ébullition. Le cœur du problème est donc le contrôle du chauffage du mélange.

Par défaut, la régulation du chauffage s'effectue en imposant une consigne de puissance pour la résistance électrique. Ce n'est pas suffisamment précis pour travailler sous vide : les vapeurs se forment par à coup autour de la résistance électrique et

déstabilisent le procédé si la puissance indiquée est trop élevée. De plus, le problème majeur des résistances électriques est leur temps de réponse très lent pour diminuer la puissance.

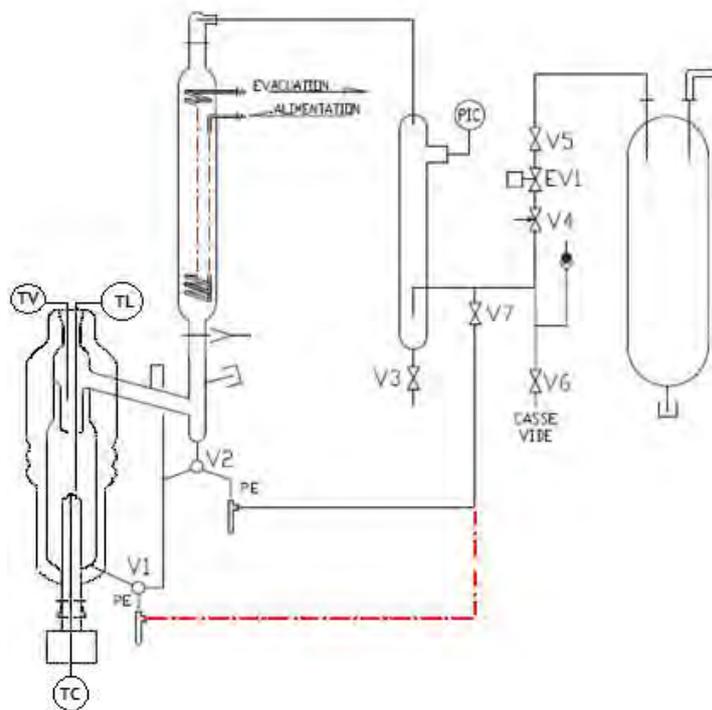
Nous avons décidé de changer la consigne de régulation par la température de la résistance plutôt que la puissance. Ainsi, la température de la résistance reste proche de celle du liquide, permettant une ébullition maîtrisée et sans engorgement. Une sonde Pt 100 a été rajoutée dans le doigt de gant pour indiquer la température de la résistance électrique. Le régulateur de température initialement dédié à l’affichage de la température de la phase vapeur a été modifié pour permettre de réguler la température de cette sonde.

De plus, une sonde de température Pt 100 a été rajoutée pour mesurer la température de la phase liquide. Un boîtier avec un afficheur de température permettant d’afficher soit la vapeur soit le liquide a aussi été ajouté. Le tableau 5.4.19 résume les modifications apportées à l’ébulliomètre et les améliorations conséquentes.

TABLE 5.4.19: Modifications et améliorations de l’ébulliomètre sous vide.

Modifications	Apport pour l’utilisation de l’appareil
Affichage de la pression avec décimales	Meilleure précision de la mesure
Rajout d’une sonde Pt 100 avec la résistance de chauffage	Régulation du chauffage par mesure de la température de la résistance électrique
Changement des paramètres du régulateur de température	
Ajout d’une sonde Pt 100 pour mesurer la température de la phase liquide	Ajout du suivi de la température de la phase liquide en plus de la température de la phase vapeur
Ajout d’un boîtier d’affichage de température pour la phase liquide et la phase vapeur	

Enfin, la figure 5.4.9 présente le schéma final de l’ébulliomètre après les modifications.



Notation	Définition
TV	Capteur de température de la phase vapeur
TL	Capteur de température de la phase liquide
TC	Capteur de température de la résistance électrique

FIGURE 5.4.9: Schéma de principe de l'ébulliomètre sous vide Pignat après modifications de l'instrumentation.

Validation des modifications apportées La température à l'équilibre liquide-vapeur de l'eugénol pur à 25 mbar a été mesurée par ébulliométrie. Le graphique 5.4.10 montre l'évolution de la température de la phase liquide et de la phase vapeur au cours du temps. On observe l'équilibre par les bulles dans le bouilleur et la stabilisation de la température de la phase liquide. En revanche, la température de la phase gazeuse augmente beaucoup plus lentement, et elle n'atteint pas celle de la phase liquide. Très peu de vapeurs sont formées dans l'ébulliomètre et la pression est très faible. Le thermocouple rencontre donc peu de vapeurs et sous-estime la température de la vapeur. Le thermocouple dans la phase liquide est donc plus fiable, et permet une mesure plus rapide de la température à l'équilibre.

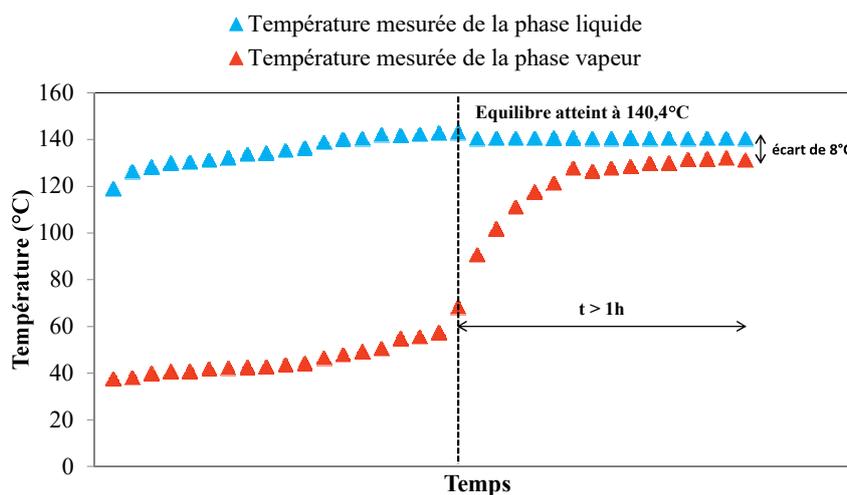


FIGURE 5.4.10: Mesure de la température de la phase vapeur et de la phase liquide de l'eugénol pur dans l'ébulliomètre au cours du temps à $P = 25$ mbar.

Conclusions concernant les performances de l'ébulliomètre

L'instrumentation de l'ébulliomètre a été modifiée pour améliorer son utilisation sous vide. Grâce à la modification de la régulation de la résistance de chauffage, il est possible de contrôler l'ébullition et ne pas engorger l'appareil. Les temps de chauffage restent longs et il est difficile de chauffer de façon homogène les produits un peu visqueux. Ce problème pourrait être réglé par un système d'agitation. Cependant, l'appareil est en verre et il est impossible d'ajouter un agitateur sans risquer

de le briser. Une alternative est l'utilisation de pierre ponce pour homogénéiser la température du mélange.

Les limites de cet ébulliomètre nous offrent de précieuses informations pour la conception d'un nouvel appareil et principalement le corps de l'ébulliomètre et son système de chauffage. Plutôt que d'utiliser une résistance électrique dans un doigt de gant, il serait intéressant de considérer un chauffage en serpentin alimenté par un réseau de vapeur chaude et régulé par électrovanne. De plus, il serait très utile d'ajouter un système d'agitation (comme un agitateur magnétique) pour favoriser le transfert thermique dans le mélange. Enfin, il nous apparaît intéressant de garder le concept des prélèvements de la phase liquide et de la phase vapeur condensée.

Annexe 5.1 : Bilans de matière des composés cibles dans le *procédé thermique* de valorisation des coproduits de torréfaction

Les bilans de matières des composés cibles pour le procédé thermique de valorisation des composés cibles sont présentés de la figure 5.4.11 à la figure 5.4.16.

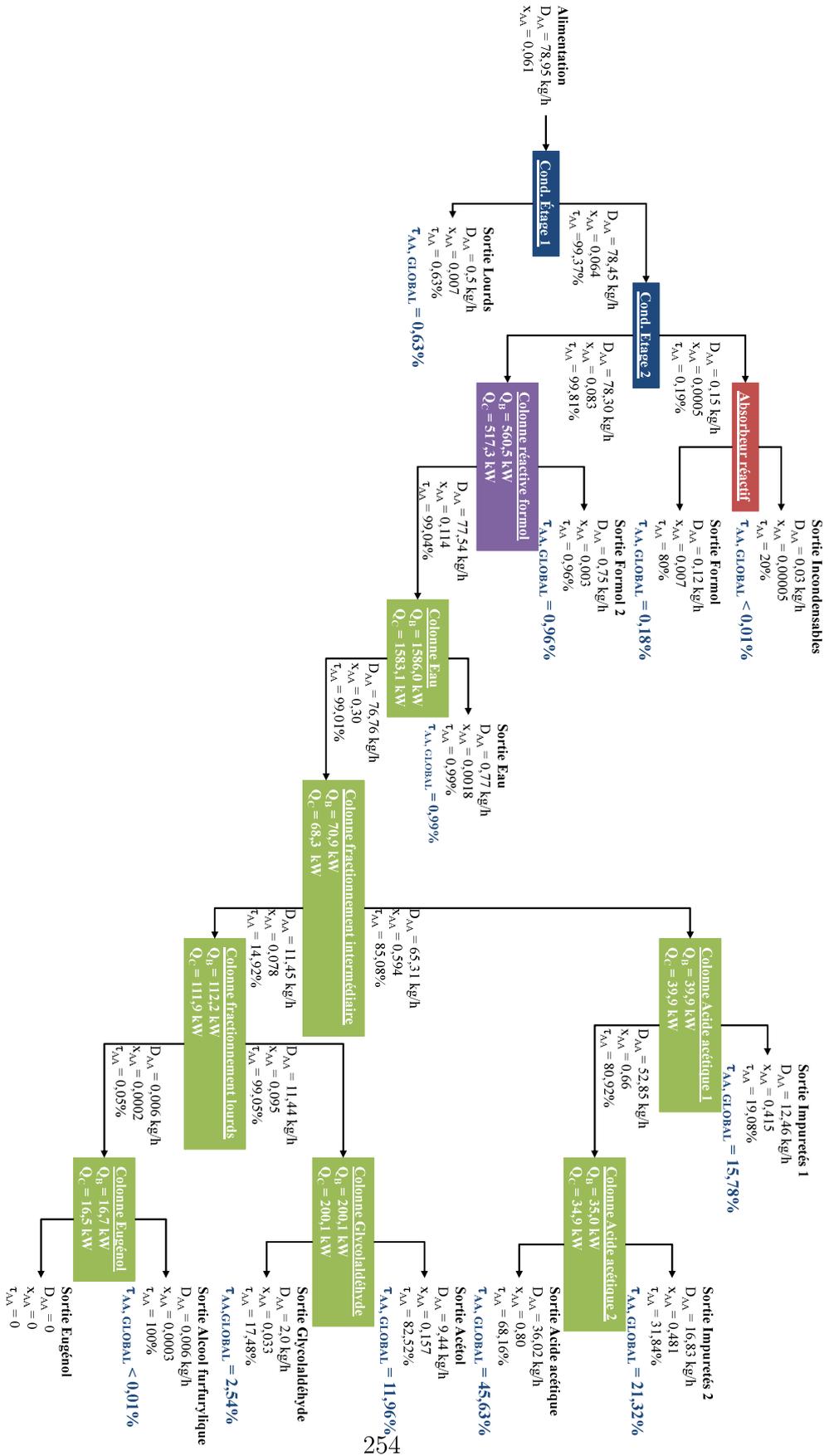


FIGURE 5.4.11: Bilans matière de l'acide acétique dans le procédé thermique.

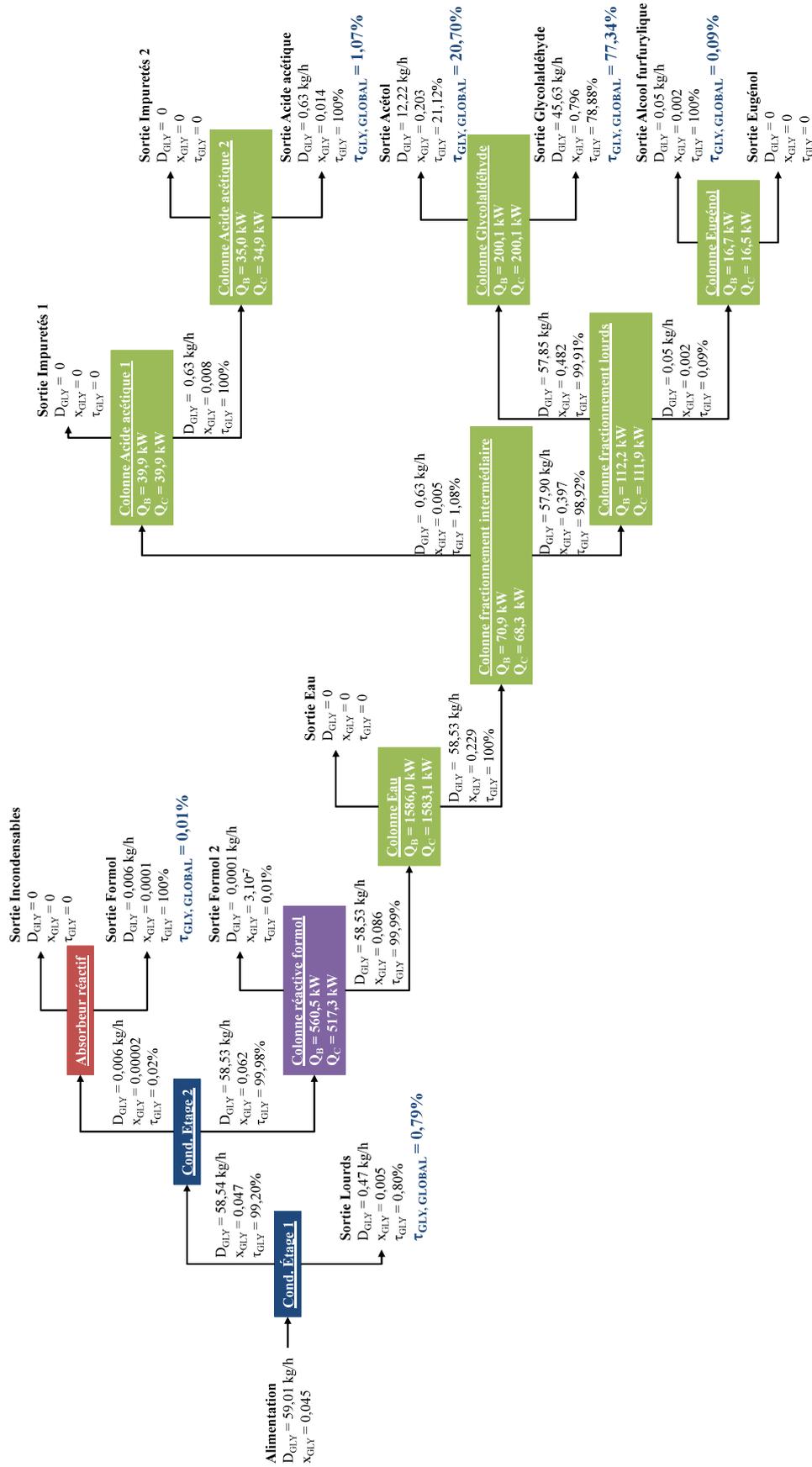


FIGURE 5.4.12: Bilans matière du glycolaldéhyde dans le procédé thermique.

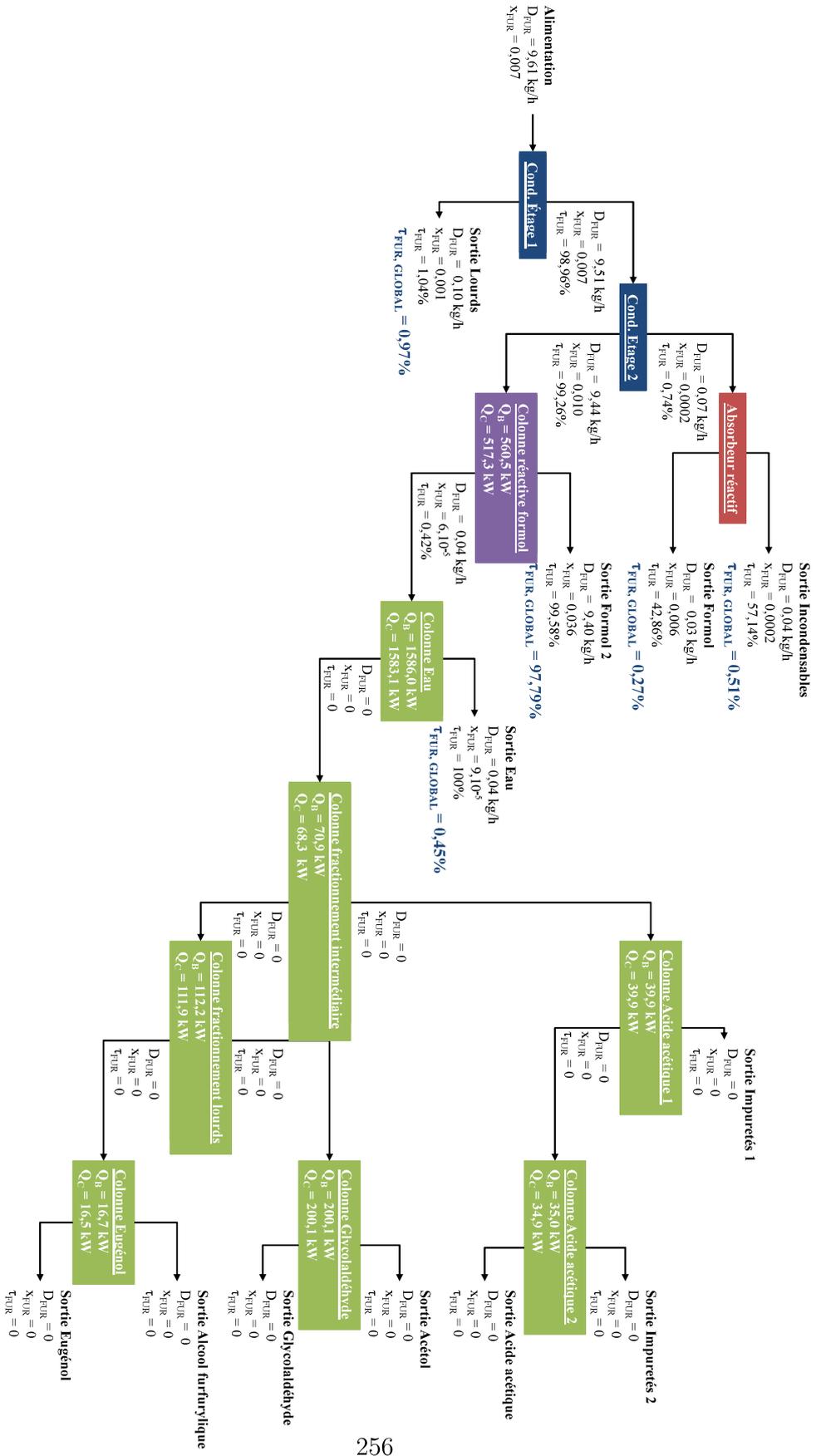


FIGURE 5.4.13: Bilans matière du furfural dans le procédé thermique.

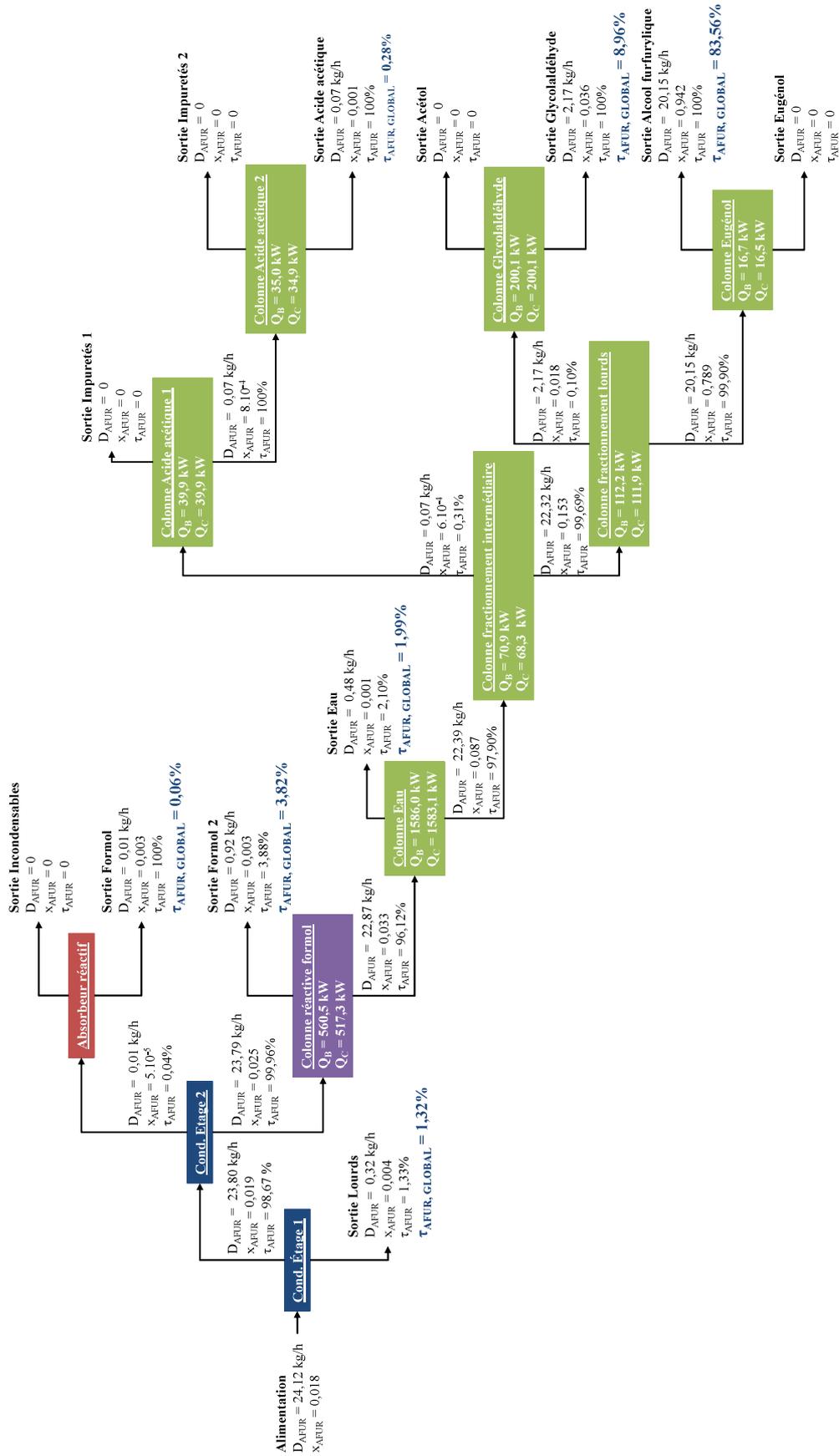


FIGURE 5.4.14: Bilans matière de l'alcool furfurylique dans le procédé thermique.

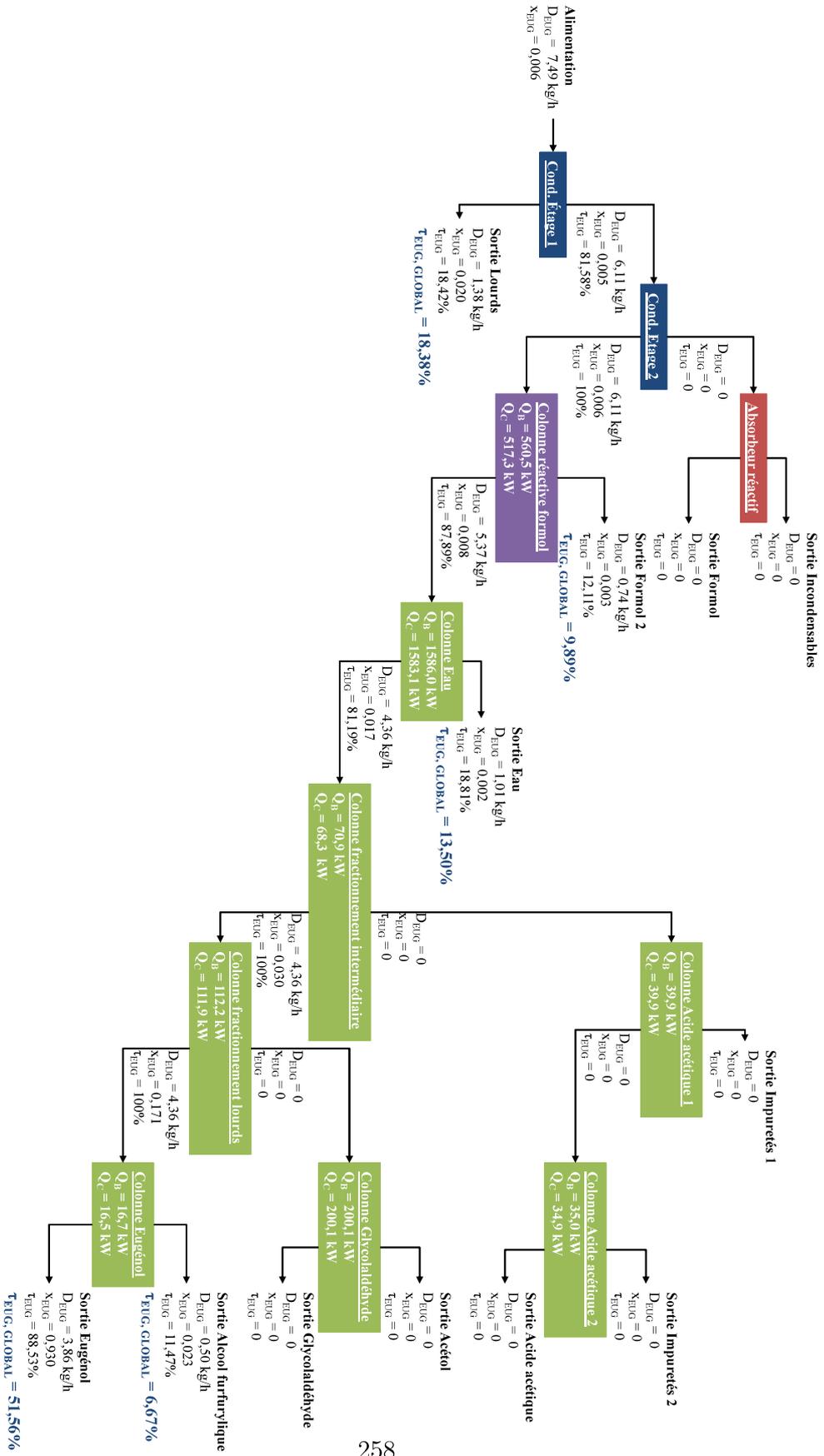


FIGURE 5.4.15: Bilans matière de l'eugénol dans le procédé thermique.

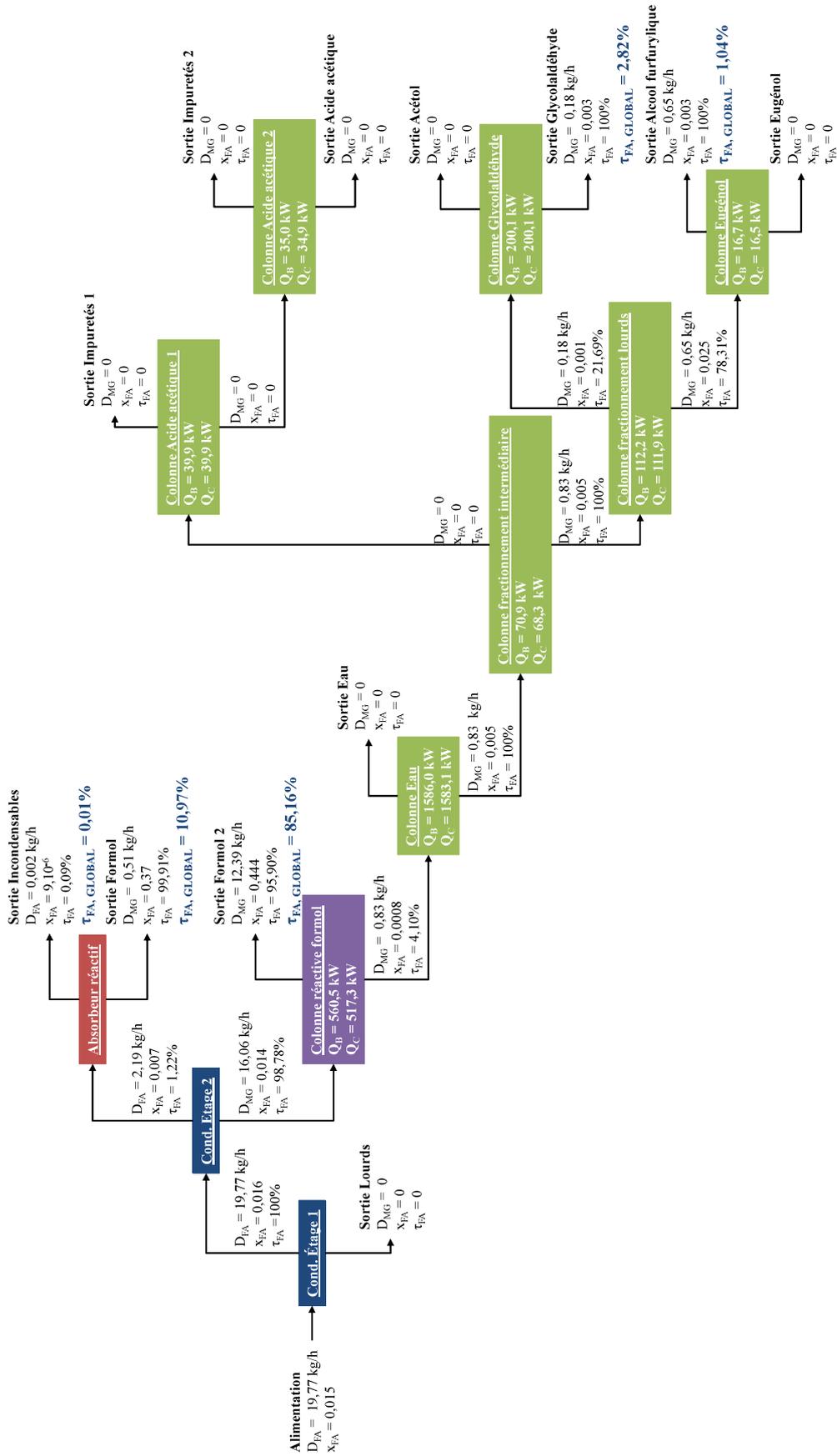


FIGURE 5.4.16: Bilans matière du formaldéhyde dans le procédé thermique.

Annexe 5.2 : Bilans de matière des composés cibles dans le *procédé extractif* de valorisation des coproduits de torréfaction

Les bilans de matières des composés cibles pour le procédé extractif de valorisation des composés cibles sont présentés de la figure 5.4.17 à la figure 5.4.21.

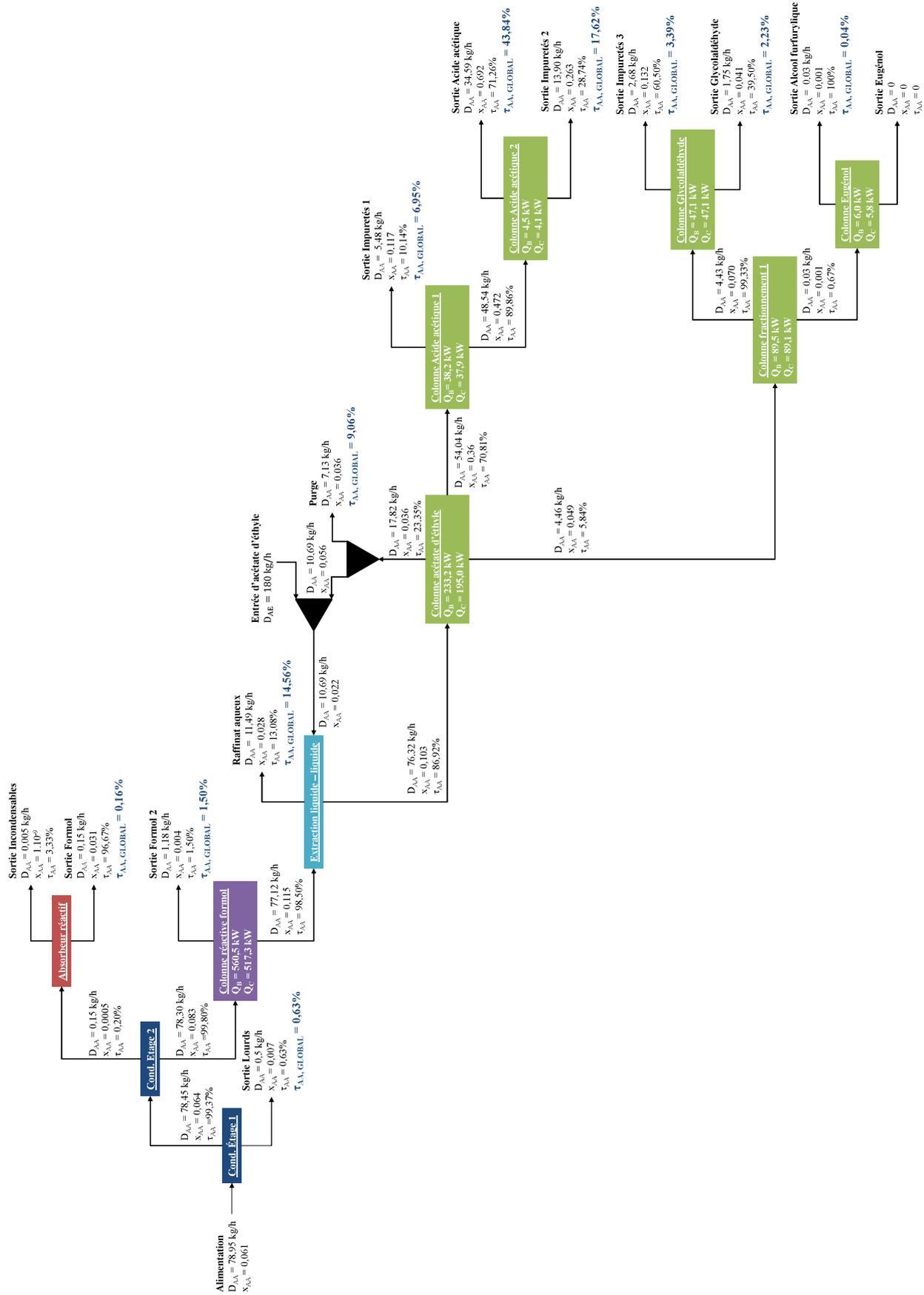


FIGURE 5.4.17: Bilans matière de l'acide acétique dans le procédé extractif.

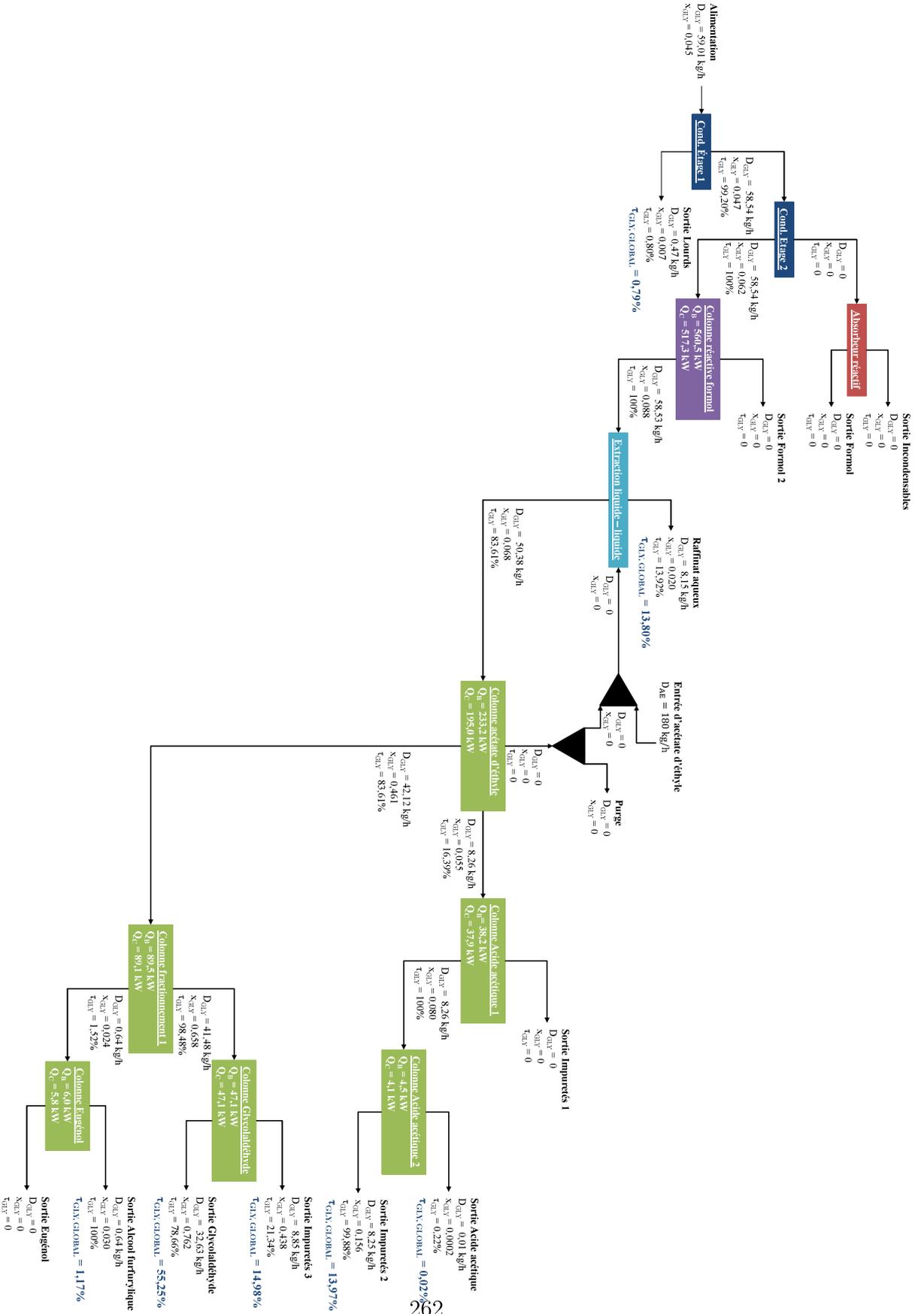


FIGURE 5.4.18: Bilans matière du glycolaldéhyde dans le procédé extractif.

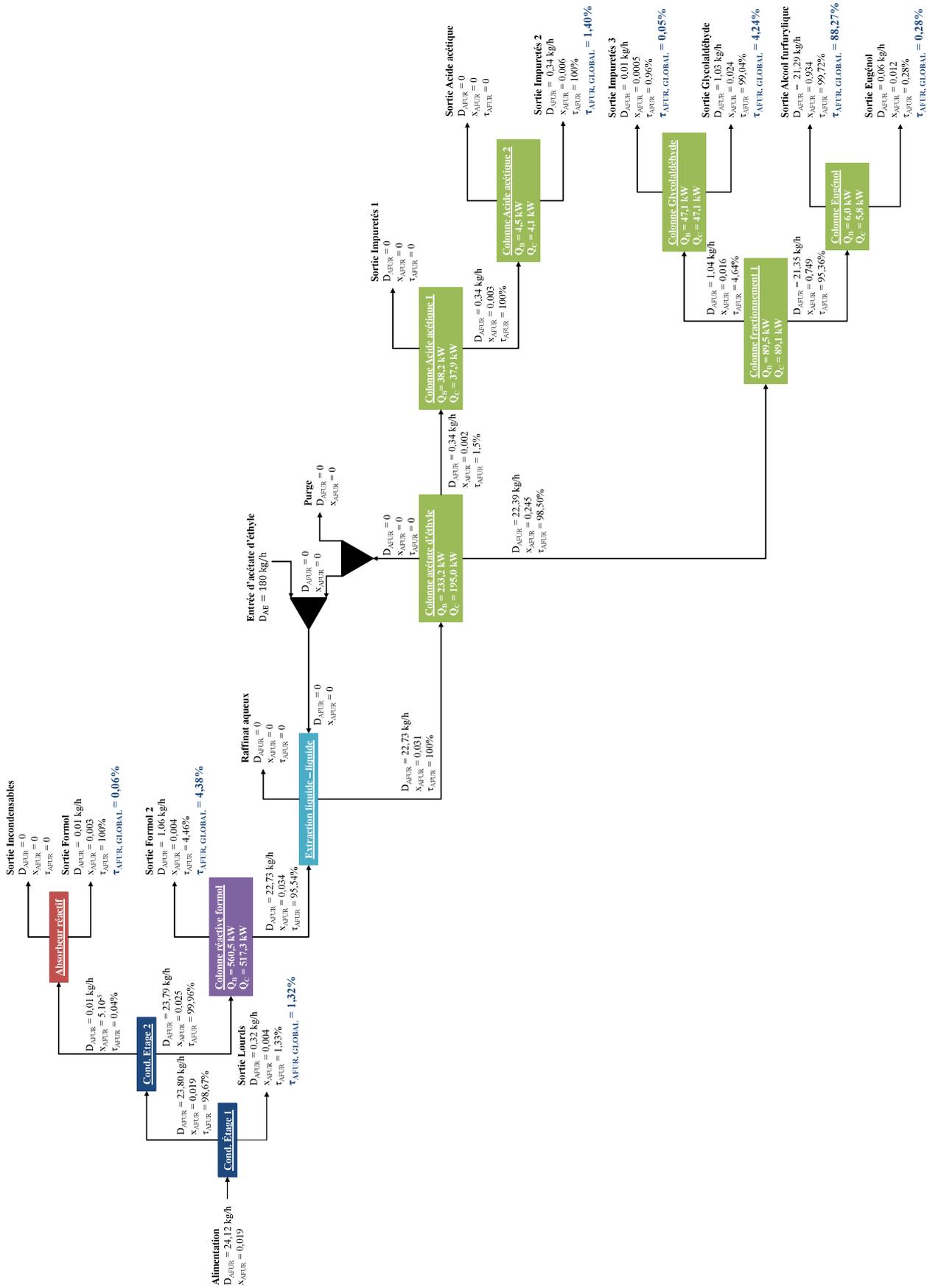


FIGURE 5.4.19: Bilans matière de l'alcool furfurylique dans le procédé extractif.

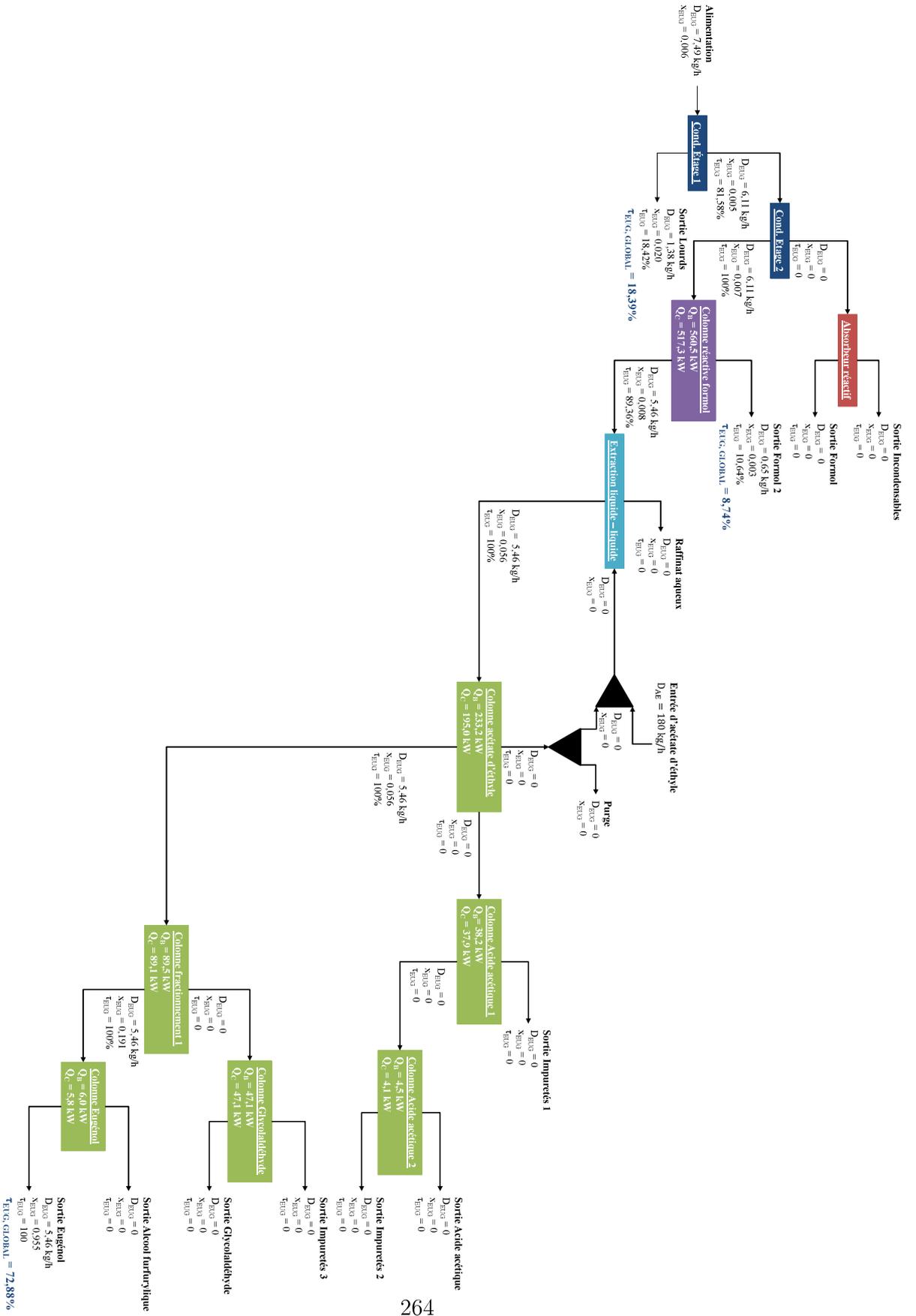


FIGURE 5.4.20: Bilans matière de l'eugénol dans le procédé extractif.

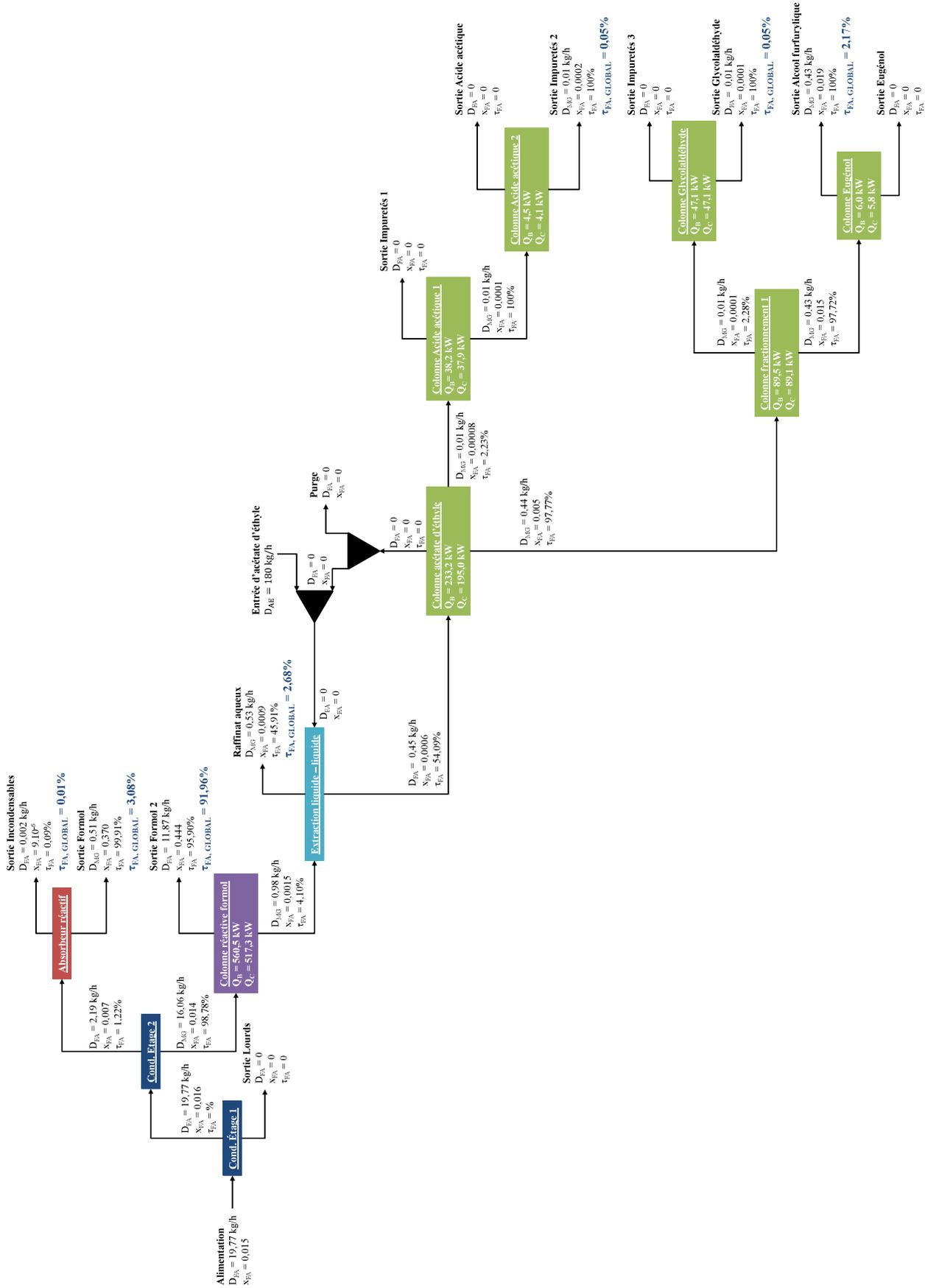


FIGURE 5.4.21: Bilans matière du formaldéhyde dans le procédé extractif.

Liste des symboles

$A_{i,j}, A_{j,i}$ coefficients d'interaction binaire UNIQUAC des composés i et j (cal/mol)

D_i^j Débit massique du composé i dans le courant j

$D_{i,k}^j$ Débit massique du composé i dans le courant de sortie j de l'opération unitaire k

E énergie totale de cohésion

E_D forces de dispersion atomique

E_H liaisons hydrogène

E_P forces de type dipôle permanent - dipôle permanent

H_V enthalpie de vaporisation

M_A masse molaire du soluté A (g/mol)

m_A coefficient de distribution du soluté A

M_S masse molaire du solvant S (g/mol)

M_W masse molaire de l'eau (g/mol)

n_C nombre de composés

n_{exp} nombre de points expérimentaux

n_{sortie} Nombre de courants de sortie pour chaque opération unitaire

NET Nombre d'étages théoriques

NET_{alim} Position de l'alimentation de la colonne de distillation

Q_B	Puissance au bouilleur (kW)
q_i	paramètre surfacique de Van der Waals du composé i
$Q_{tot,i}$	Consommation énergétique totale pour la production du composé cible i
R_0	rayon de la sphère de solubilité
r_i	paramètre volumique de Van der Waals du composé i
Ra	distance entre deux solvants
RED	rapport de la distance entre deux solvants et le rayon de solubilité du solvant de référence
Sl	perte de solvant
Sp	pouvoir du solvant
V	volume molaire
w_i^j	Fraction massique du composé i dans le courant j
Z	nombre de coordination égale à 10
A	soluté
AA	Acide acétique
$AFUR$	Alcool furfurylique
EUG	Eugénol
FA	Formaldéhyde
FUR	Furfural
GLY	Glycolaldéhyde
MG	Méthylène glycol
MG_n	Polyoxyméthylène glycol de degré n
S	solvant

W eau

β sélectivité du solvant

$\delta_D, \delta_H, \delta_P$ paramètres de solubilité de Hansen

$\gamma_{A,S}^\infty$ coefficient d'activité à dilution infinie du soluté A dans le solvant S

$\gamma_{A,W}^\infty$ coefficient d'activité à dilution infinie du soluté A dans l'eau

$\gamma_{S,W}^\infty$ coefficient d'activité à dilution infinie du solvant S dans l'eau

$\gamma_{W,S}^\infty$ coefficient d'activité à dilution infinie de l'eau dans le solvant S

ϕ_i fraction volumique UNIQUAC du composé i

$\tau_{i,GLOBAL}^{Sj}$ Taux de récupération global du composé i dans le courant de sortie Sj

$\tau_{i,k}^j$ Taux de récupération du composé i dans le courant j de l'opération unitaire k

θ_i fraction surfacique UNIQUAC du composé i

Bibliographie

- [1] E. M. Fisher, C. Dupont, L. I. Darvell, J. M. Commandré, A. Saddawi, J. M. Jones, M. Grateau, T. Nocquet, S. Salvador, Combustion and gasification characteristics of chars from raw and torrefied biomass, *Bioresource Technology* 119 (2012) 157–165.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852412008668>
- [2] M. J. C. van der Stelt, H. Gerhauser, J. H. A. Kiel, K. J. Ptasinski, Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels : A review, *Biomass and Bioenergy* 35 (9) (2011) 3748–3762.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953411003473>
- [3] W. Arlt, M. Macedo, P. Rasmussen, J. Sorensen, DECHEMA Chemistry Data Series, Volume V : Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, 1989.
- [4] W. Arlt, M. Macedo, P. Rasmussen, J. Sorensen, DECHEMA Chemistry Data Series, Volume V : Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, 1989.
- [5] A. Colombo, P. Battilana, V. Ragaini, C. L. Bianchi, G. Carvoli, Liquid-liquid equilibria of the ternary systems water + acetic acid + ethyl acetate and water + acetic acid + isophorone (3,5,5-trimethyl-2-cyclohexen-1-one), *Journal of Chemical & Engineering Data* 44 (1) (1999) 35–39.
- [6] W. Arlt, M. Macedo, P. Rasmussen, J. Sorensen, DECHEMA Chemistry Data Series, Volume V : Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, 1989.

- [7] T. Wongsawa, M. Hronec, T. Sotak, N. Leepipatpiboon, U. Pancharoen, S. Phatanasri, Ternary (liquid-liquid) equilibrium data of furfuryl alcohol with organic solvents at $t = 298.2$ k : Experimental results and thermodynamic models, *Fluid Phase Equilibria* 365 (2014) 88–96.
- [8] W. Arlt, M. Macedo, P. Rasmussen, J. Sorensen, DECHEMA Chemistry Data Series, Volume V : Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection, Deutsche Gesellschaft fur Chemisches Apparatewesen, 1989.
- [9] W. Arlt, M. Macedo, P. Rasmussen, J. Sorensen, DECHEMA Chemistry Data Series, Volume V : Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection, Deutsche Gesellschaft fur Chemisches Apparatewesen, 1989.
- [10] K. Akita, F. Yoshida, Phase-equilibria in methanol-ethyl acetate-water system., *Journal of Chemical and Engineering Data* 8 (4) (1963) 484–490.
- [11] S. Brandt, S. Horstmann, S. Steinigeweg, J. Gmehling, Phase equilibria and excess properties for binary systems in reactive distillation processes. part ii. ethyl acetate synthesis, *Fluid Phase Equilibria* 376 (2014) 48–54.
- [12] S. Miyamoto, S. Nakamura, Y. Iwai, Y. Arai, Measurement of isothermal vapor-liquid equilibria for binary and ternary systems containing monocarboxylic acid, *Journal of Chemical & Engineering Data* 46 (5) (2001) 1225–1230.
- [13] W. Arlt, M. Macedo, P. Rasmussen, J. Sorensen, DECHEMA Chemistry Data Series, Volume 1 : Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Deutsche Gesellschaft fur Chemisches Apparatewesen, 1989.
- [14] C. R. Vitasari, G. W. Meindersma, A. B. de Haan, Conceptual process design of an integrated bio-based acetic acid, glycolaldehyde, and acetol production in a pyrolysis oil-based biorefinery, *Chemical Engineering Research and Design* 95 (2015) 133–143.
- [15] R. Gilmont, D. F. Othmer, Composition of vapors from boiling binary solutions, *Industrial and Engineering Chemistry* 36 (11) (1944) 1061–1064.

- [16] K. Lê Thành, J.-M. Commandré, J. Valette, G. Volle, M. Meyer, Detailed identification and quantification of the condensable species released during torrefaction of lignocellulosic biomasses, *Fuel Processing Technology*.
- [17] T. Nocquet, C. Dupont, J.-M. Commandre, M. Grateau, S. Thiery, S. Salvador, Volatile species release during torrefaction of wood and its macromolecular constituents : Part 1 - experimental study, *Energy* 72 (2014) 180–187.
- [18] T. Nocquet, C. Dupont, J.-M. Commandre, M. Grateau, S. Thiery, S. Salvador, Volatile species release during torrefaction of biomass and its macromolecular constituents : Part 2 - modeling study, *Energy* 72 (2014) 188–194.
- [19] M. D. Taylor, J. Bruton, The vapor phase dissociation of some carboxylic acids. ii. formic and propionic acids, *Journal of the American Chemical Society* 74 (16) (1952) 4151–4152.
- [20] M. D. Taylor, The vapor phase dissociation of some carboxylic acids. i. acetic acid, *Journal of the American Chemical Society* 73 (1) (1951) 315–317.
- [21] G. Maurer, Phase equilibria in chemically reactive systems, *Fluid Phase Equilibria* 30 (1986) 337–352.
- [22] J. Walker, Formaldehyde, Edition Reinhold, 1944.
- [23] C. I. Stassinopoulou, C. Zioudrou, A study of the dimeric structures of glycolaldehyde solutions by nmr, *Tetrahedron* 28 (5) (1972) 1257–1263.
- [24] A. V. Bridgwater, Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass, *Chemical Engineering Journal* 91 (2) (2003) 87–102.
- [25] J. N. Murwanashyaka, H. Pakdel, C. Roy, Separation of syringol from birch wood-derived vacuum pyrolysis oil, *Separation and Purification Technology* 24 (1-2) (2001) 155–165.
- [26] J.-S. Kim, Production, separation and applications of phenolic-rich bio-oil – A review, *Bioresource Technology* 178 (0) (2015) 90–98.
- [27] S. Czernik, A. Bridgwater, Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil, *Energy & Fuels* 18 (2) (2004) 590–598.

- [28] R. E. Treybal, E. Treybal Robert, Mass-transfer operations, Vol. 3, McGraw-Hill New York, 1968.
- [29] C. M. Hansen, Hansen solubility parameters : a user's handbook, CRC press, 2007.
- [30] J. A. Scilipoti, M. Cismondi, A. E. Andreatta, E. A. Brignole, Selection of solvents with a-unifac applied to detoxification of aqueous solutions, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53 (44) (2014) 17051–17058.
- [31] A. C. Mengarelli, E. A. Brignole, S. B. Bottini, Activity coefficients of associating mixtures by group contribution, *Fluid phase equilibria* 163 (2) (1999) 195–207.
- [32] M. Wertheim, Fluids with highly directional attractive forces. i. statistical thermodynamics, *Journal of statistical physics* 35 (1-2) (1984) 19–34.
- [33] M. Wertheim, Fluids with highly directional attractive forces. ii. thermodynamic perturbation theory and integral equations, *Journal of statistical physics* 35 (1-2) (1984) 35–47.
- [34] M. Wertheim, Fluids with highly directional attractive forces. iii. multiple attraction sites, *Journal of statistical physics* 42 (3-4) (1986) 459–476.
- [35] M. Wertheim, Fluids with highly directional attractive forces. iv. equilibrium polymerization, *Journal of statistical physics* 42 (3-4) (1986) 477–492.
- [36] M. Zabaloy, G. Mabe, S. Bottini, E. Brignole, Vapor liquid equilibria in ternary mixtures of water-alcohol-non polar gases, *Fluid phase equilibria* 83 (1993) 159–166.
- [37] H. Gros, S. Bottini, E. Brignole, A group contribution equation of state for associating mixtures, *Fluid Phase Equilibria* 116 (1) (1996) 537–544.
- [38] J. Vidal, *Thermodynamique (application au génie chimique et à l'industrie pétrolière)*, Editions Technip, 1997.
- [39] G.-B. Hong, M.-J. Lee, H.-m. Lin, Multiphase coexistence for mixtures containing water, 2-propanol, and ethyl acetate, *Fluid phase equilibria* 203 (1) (2002) 227–245.

- [40] M. Trofimova, M. Toikka, A. Toikka, Solubility, liquid-liquid equilibrium and critical states for the quaternary system acetic acid-ethanol-ethyl acetate-water at 293.15 k, *Fluid Phase Equilibria* 313 (2012) 46–51.
- [41] R. Rowley, W. Wilding, J. Oscarson, Y. Yang, N. Zundel, T. Daubert, R. Danner, Dippr data compilation of pure chemical properties, Design Institute for Physical Properties, AIChE J.
- [42] C. R. Vitasari, G. W. Meindersma, A. B. de Haan, Water extraction of pyrolysis oil : The first step for the recovery of renewable chemicals, *Bioresource Technology* 102 (14) (2011) 7204–7210.
- [43] L. Fele Žilnik, A. Jazbinšek, Recovery of renewable phenolic fraction from pyrolysis oil, *Separation and Purification Technology* 86 (2012) 157–170.
- [44] S. Naik, V. V. Goud, P. K. Rout, A. K. Dalai, Supercritical co₂ fractionation of bio-oil produced from wheat-hemlock biomass, *Bioresource technology* 101 (19) (2010) 7605–7613.
- [45] P. Rout, M. Naik, S. Naik, V. V. Goud, L. Das, A. K. Dalai, Supercritical co₂ fractionation of bio-oil produced from mixed biomass of wheat and wood sawdust, *Energy & Fuels* 23 (12) (2009) 6181–6188.
- [46] F. Zeng, W. Liu, H. Jiang, H.-Q. Yu, R. J. Zeng, Q. Guo, Separation of phthalate esters from bio-oil derived from rice husk by a basification–acidification process and column chromatography, *Bioresource Technology* 102 (2) (2011) 1982–1987.
- [47] S. Wang, Y. Gu, Q. Liu, Y. Yao, Z. Guo, Z. Luo, K. Cen, Separation of bio-oil by molecular distillation, *Fuel Processing Technology* 90 (5) (2009) 738–745.
- [48] Z.-g. GUO, S.-r. WANG, Y.-y. ZHU, Z.-y. LUO, K.-f. CEN, Separation of acid compounds for refining biomass pyrolysis oil, *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 37 (1) (2009) 49–52.
- [49] C. R. Vitasari, G. W. Meindersma, A. B. de Haan, Glycolaldehyde co-extraction during the reactive extraction of acetic acid with tri-n-octylamine/2-ethyl-1-hexanol from a wood-based pyrolysis oil-derived aqueous phase, *Separation and Purification Technology* 95 (2012) 39–43.

- [50] A. MV, S. LV, T. Fedorova, Liquid-liquid phase equilibrium in system of water acetic-acid butyric-acid methylene chloride (1973).
- [51] J. J. Otero, J. F. Comesana, J. M. Correa, A. Correa, Liquid-liquid equilibria of the system water + acetic acid + 2-hexanone at 25°C and 35°C, *Journal of Chemical & Engineering Data* 46 (6) (2001) 1452–1456.
URL <http://dx.doi.org/10.1021/je010108+>
- [52] J. Correa, A. Arce, A. Blanco, A. Correa, Liquid-liquid equilibria of the system water+ acetic acid+ methyl ethyl ketone at several temperatures, *Fluid phase equilibria* 32 (2) (1987) 151–162.
- [53] E. Ince, Y. S. Ascı, Liquid-liquid equilibria of the water + carboxylic acid + dibasic esters mixture (dbe - 2) ternary systems, *Fluid Phase Equilibria* 370 (2014) 19–23.
- [54] I. Chien, K.-L. Zeng, H.-Y. Chao, J. Hong Liu, Design and control of acetic acid dehydration system via heterogeneous azeotropic distillation, *Chemical Engineering Science* 59 (21) (2004) 4547–4567.
- [55] B. Saha, S. P. Chopade, S. M. Mahajani, Recovery of dilute acetic acid through esterification in a reactive distillation column, *Catalysis Today* 60 (1-2) (2000) 147–157.
- [56] Y. BOURGEOIS, Formaldéhyde.
- [57] P. Majerski, J. Piskorz, D. Radlein, Production of glycolaldehyde by hydrous thermolysis of sugars, uS Patent 7,094,932 (2006).
- [58] K. Lê Thành, Espèces condensables issues de torréfaction de biomasses lignocellulosiques : caractérisation aux échelles laboratoire et pilote, CIRAD de Montpellier (18/11/2015).