



Etude des équilibres de phases et des procédés de séparation de l'huile de pyrolyse pour l'optimisation des bioraffineries de 2ème génération

Charlie Stephan

► To cite this version:

Charlie Stephan. Etude des équilibres de phases et des procédés de séparation de l'huile de pyrolyse pour l'optimisation des bioraffineries de 2ème génération. Génie des procédés. Université Paris sciences et lettres, 2018. Français. \langle NNT : 2018PSLEM087 \rangle . \langle tel-02466340 \rangle

HAL Id: tel-02466340

<https://pastel.hal.science/tel-02466340v1>

Submitted on 4 Feb 2020

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.



HAL Authorization



THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à MINES ParisTech

**Etude des équilibres de phases et des procédés de
séparation de l'huile de pyrolyse pour l'optimisation des
bioraffineries de 2^{ème} génération**

Soutenue par

Charlie STEPHAN

Le 26 Novembre 2018

Ecole doctorale n° 432

**Sciences des métiers de
l'ingénieur**

Spécialité

Energétique et Procédés

Composition du jury :

Xuan-Mi, MEYER Professeure, ENSIACET	<i>Présidente</i>
Anastasia, ZABANIOTOU Professeure, Aristotle University of Thessaloniki	<i>Rapporteure</i>
Christelle, GOUTAUDIER Professeure, Université Lyon 1	<i>Rapporteure</i>
Capucine, DUPONT Docteure, IHE Delft Institute for Water Education	<i>Examinatrice</i>
Anthony, DUFOUR Docteur, Université de Lorraine	<i>Examineur</i>
Moussa, DICKO Docteur, Université Paris 13	<i>Maître de thèse</i>
Paolo, STRINGARI Professeur, Mines ParisTech	<i>Co-directeur de thèse</i>
Christophe, COQUELET Professeur, Mines ParisTech	<i>Directeur de thèse</i>
Raphaël, LEMAIRE Project manager, Groupe Avril	<i>Invité</i>

RESUME

Un résumé étendu de la thèse est disponible en Annexe A.

Résumé

Il est de plus en plus reconnu que les ressources de biomasses ont le potentiel de remplacer une partie importante des ressources fossiles comme matière première pour les productions industrielles d'énergie et de produits chimiques. La pyrolyse de la biomasse lignocellulosique produit de nombreuses espèces valorisables. L'huile de pyrolyse est un liquide présentant un grand potentiel de valorisation en tant que carburant et en tant que produits chimiques. L'objectif général de la thèse est l'étude du fractionnement des huiles de pyrolyse avec une approche thermodynamique, afin de fournir des outils pour la conception de bioraffineries. Le développement d'une méthodologie et l'étude d'une biohuile type ont été menés, afin que ce travail soit extrapolable à des biohuiles réelles.

Un mélange représentatif des huiles de pyrolyse a été synthétisé en regroupant les composés par familles chimiques.

Deux nouveaux schémas de procédés de bioraffinage des huiles de pyrolyse ont été proposés pour la valorisation de l'acétol, de l'acide acétique et du furfural.

Une méthode de sélection de solvants a été développée. Elle repose sur des critères physicochimiques, sur des critères de dangerosité, sur des critères économiques et sur des critères d'efficacité.

Les paramètres du modèle thermodynamique NRTL ont été régressés sur des données expérimentales mesurées dans le cadre de cette thèse, ainsi que sur des données de la littérature afin de représenter les équilibres de phases des systèmes biohuile+solvant

Les procédés de bioraffinage proposés ont été simulés sur Aspen PlusTM en utilisant les modèles thermodynamiques développés. Ils ont été comparés sur des aspects de performance économique.

Mots clés :

Huile de pyrolyse, Bioraffinerie, Equilibre de phase, Extraction, Conception et simulation de procédés

Abstract

It is increasingly recognized that plant-based raw materials (i.e. biomass) have the potential to replace a large fraction of fossil resources as feedstocks for industrial productions, addressing both the energy and non-energy (i.e. chemicals and materials) sectors. Lignocellulosic biomass pyrolysis produces a large number of valuable products. Pyrolysis oil is a liquid with a great valorization potential as fuel and as chemicals. The general objective of this PhD is to study the fractionation of pyrolysis oil with a thermodynamic approach, in order to provide tools for the bioraffineries conception. The development of a methodology and the study of a typical bio-oil were carried out, so that this work can be extrapolated to real bio-oils.

A representative mixture of the pyrolysis oils was synthesized by grouping the compounds by chemical families.

Two new pyrolysis oils biorefining flowsheets were proposed for acetol, acetic acid and furfural valorization.

A solvent screening method was developed. It is based on physicochemical criteria, on dangerousness, economic and efficiency criteria.

NRTL thermodynamic model parameters were regressed on experimental data measured during this thesis, together with literature data, in order to represent the phases equilibria of biooil+solvent systems.

The proposed biorefinery processes were simulated with Aspen PlusTM using the developed thermodynamic models. Their economic performances were compared.

Key words:

Pyrolysis oil, Biorefineries, Phase equilibria, Extraction, Process design and simulation

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier tous les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse et d'avoir fait le déplacement pour ma soutenance.

Je souhaite également remercier mes encadrants, Christophe, Paolo et Moussa. Ils ont su se rendre disponibles malgré leurs agendas chargés et ont toujours été de bon conseil. Ce sont trois personnes pour lesquels j'ai un profond respect et beaucoup d'admiration. Ils font tous les trois un travail formidable dans leurs centres de recherches respectifs, et il est très agréable d'être encadré par des chercheurs aussi compétents et investis.

Merci également à toute l'équipe du CTP pour son accueil durant ces trois années de thèse. Merci à Alain, Snaïde et Eric pour m'avoir épaulé et conseillé durant toute la phase expérimentale de mon travail. Merci à Hervé, David et Pascal qui m'ont aidé dans la conception du dispositif expérimental de mesure des ELV. Merci à Jocelyne et Marie Claude pour leur disponibilité et leur bienveillance qui facilite grandement. Merci à tous les anciens, à Marco, à Elise, à Céline, à Mauro, à Alfonso, à Jamal pour leurs précieux conseils. Et il ne me reste plus qu'à souhaiter bon courage à la relève, à tous les futurs docteurs du CTP !

Je veux aussi remercier l'équipe du LSPM qui m'a toujours accueilli très chaleureusement lors de mes nombreux déplacements. Merci à Marine de m'avoir assisté sur les mesures d'ELL pour lesquelles elle a particulièrement donné de sa personne. Merci à Coumba pour sa grande implication dans les mesures de coefficients de partage. Ça a été des mesures très difficiles à réaliser et grâce à sa patience et à sa persévérance nous avons pu obtenir quelques résultats. Et merci à Farida d'avoir été présente pour capitaliser toutes les connaissances que nous avons acquise sur le GC-MS et d'assurer la relève pour la suite des travaux à réaliser sur notre thématique.

Je souhaite remercier Raphaël Lemaire du groupe Avril ainsi que François Broust et Anthony Benoist du CIRAD pour m'avoir permis de monter un partenariat particulièrement instructif durant ma thèse. Merci également à Hugo Diamantino qui a effectué son stage de fin d'étude entre nos trois structures et qui a effectué un travail de grande qualité sur les simulations de procédé sur Aspen.

Merci à Arkose Nation, ma salle d'escalade dans laquelle j'ai rédigé une bonne partie de ma thèse.

Je tiens à remercier tous mes amis qui m'ont aidés et encouragés pendant ces trois années de thèse. Je pense en particulier à Dr LeBars, Dr Grossemy, Dr Vickridge presque Dr Servan et presque Dr Ramond, avec qui on a traversé cette épreuve ensemble. Même si on était loin les uns des autres je savais que je pouvais compter sur vous pour me comprendre lorsque je traversais des périodes de surmenage, de doute ou d'engouement pour mes recherches. Bon les autres m'ont un peu moins aidé pour ma thèse. Que ce soit mes amis du lycée, de l'UTC ou de Sèvres, c'était plutôt : « Bon au fond c'est quoi une thèse ? Faut pas dramatiser, aller on reprend une autre pinte ! » Mais sans tous mes amis je ne serais pas la moitié de ce que je suis aujourd'hui. C'est vous qui me rappelez qui je suis, qui j'ai envie d'être, là où j'ai envie d'aller. Et vous avez tous été géniaux pour me soutenir pendant cette dernière année de thèse qui a été particulièrement éprouvante. Donc on peut aisément dire que c'est un peu grâce à vous si j'en suis arrivé à soutenir ma thèse.

Je tiens aussi bien entendu à remercier toute ma famille, qui a été au grand complet pour ma soutenance ! Ma mère bien entendu pour s'être occupé de moi sur la fin de la thèse et pour m'avoir si bien soutenu dans le parcours du combattant qu'a été l'année 2018. Mon père pour m'avoir toujours inspiré et soutenu pour tout ce que j'ai entrepris. Marion pour avoir été présente et avoir galéré avec moi pendant cette année. Le retour dans le cocon familial n'aurait clairement pas été le même sans toi. Juju pour le café que tu m'as apporté à Cazoulès sans lequel je n'aurais jamais fini le chapitre 3 (je t'avais promis que tu serais dans les remerciements si tu m'apportais ce café ;-). Merci à Quentin et Chloé pour être les meilleurs des cousins. Merci à TTS et TTP pour m'avoir prêté leur appart dans lequel j'ai pu tranquillement travailler sur la rédaction. Spéciale dédicace à Poppy que j'ai gardé avec grand plaisir pendant tout le mois d'août.

Enfin, merci à Alice pour m'avoir supporté pendant la dernière ligne droite, pour m'avoir apporté autant de soutien et autant d'amour. C'est ce qui m'a permis d'achever mon travail avec sérénité et surtout avec toujours ce sourire aux lèvres.

TABLE DES MATIERES

Résumé	3
Table des matières	i
Nomenclature	v
Liste des tableaux	vii
Liste des figures	x
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Le Bioraffinage	5
I.1. Contexte énergétique et environnemental	7
I.2. Les produits biosourcés	11
I.2.1. Les différents types de biocarburants	11
I.2.2. Autres produits biosourcés	13
I.3. La biomasse lignocellulosique	14
I.4. Les bioraffineries.....	18
I.4.1. Le concept de bioraffinerie.....	18
I.4.2. Voies de transformation de la biomasse	18
I.4.3. Les bioraffineries utilisant la pyrolyse	20
I.5. Positionnement et objectifs de l'étude.....	22
I.5.1. Objectifs	23
I.5.2. Méthodologie.....	24
Références	25
Chapitre II : Les huiles de pyrolyse.....	29
II.1. Etat de l'art sur la pyrolyse de biomasse	31
II.1.1. Phénoménologie de la pyrolyse.....	31
II.1.2. Influence des paramètres du procédé de pyrolyse	34
II.1.3. Les procédés de pyrolyse rapide industrielle.....	37
II.2. Etat de l'art sur les huiles de pyrolyse.....	40
II.2.1. Propriétés physicochimiques	40

II.2.2.	Composition chimique.....	41
II.2.3.	Valorisation de la biohuile.....	43
II.3.	Mélange représentatif de l'huile de pyrolyse	45
II.3.1.	Méthode.....	45
II.3.2.	Molécules cibles	46
II.3.3.	Les cas particuliers des sucres et de la lignine pyrolytique	48
II.3.4.	Mélange représentatif	48
	Références	51
Chapitre III : Procédés de séparation de la biohuile		55
	Introduction	57
III.1.	Etat de l'art	58
III.1.1.	Les opérations unitaires de séparation.....	58
III.1.2.	Le fractionnement de l'huile de pyrolyse	69
III.2.	Schémas de procédés	78
III.3.	Sélection de solvants	82
III.3.1.	Critères de sélection	82
III.3.2.	Estimation des critères.....	87
III.3.3.	Base de données et présélection de solvants	92
III.3.4.	Etude expérimentale	93
III.3.5.	Choix final des solvants.....	99
	Conclusion.....	103
	Références	106
Chapitre IV : Travail expérimental		110
	Introduction	112
IV.1.	Mesures à réaliser.....	113
IV.1.1.	Données nécessaires	113
IV.1.2.	Données disponibles	115
IV.1.3.	Matériel	116
IV.2.	Equilibres liquide-liquide	118
IV.2.1.	Dispositif expérimental et protocole.....	118
IV.2.2.	Résultats	119
IV.2.3.	Discussions	121
IV.3.	Equilibres liquide-vapeur	123
IV.3.1.	Dispositif expérimental	123

IV.3.2. Résultats	124
Conclusion et Perspectives	130
Références	131
Chapitre V : Modélisation thermodynamique	134
Introduction	136
V.1. Rappels de thermodynamique	137
V.1.1. Equilibres de phases	137
V.1.2. Modèles thermodynamiques.....	144
V.2. Modélisation des équilibres liquide-liquide	151
V.3. Modélisation des équilibres liquide-vapeur.....	164
V.4. Evaluation des modèles	169
V.4.1. Evaluation du modèle ELL.....	169
V.4.2. Evaluation du modèle ELV	172
Conclusion et perspectives	175
Références	176
Chapitre VI : Simulation des procédés de bioraffinage	180
Introduction	182
VI.1. Présentation des hypothèses	183
VI.1.1. Schémas de procédés.....	183
VI.1.2. Paramètres économiques	185
VI.1.3. Modèles utilisés	186
VI.2. Simulation et optimisation des schémas de procédé	189
VI.2.1. Méthode.....	189
VI.2.2. Résultats	191
Conclusion et perspectives	210
Références	212
Conclusion et perspectives.....	214
Production scientifique	222
Annexes.....	223
Annexe A : Résumé étendu	224
Annexe B : Composition des huiles de pyrolyse.....	240
Annexe C : Catégories de dangerosité des solvants	242

Annexe D : Paramètres du modèle UNIFAC modifié (Dortmund).....	244
Annexe E : Conditions chromatographiques.....	245
Annexe F : Courbes d'étalonnage et détermination de l'erreur sur les quantités molaires injectées dans le GC	247
Conditions n°1 (Chromosorb100)	248
Conditions n°2 (20%OV210)	253
Conditions n°3 (30%RTX1).....	257
Conditions n°4 (20%OV210)	260
Annexe G : Résultats expérimentaux des ELL.....	264
Annexe H : Calcul d'incertitudes sur les compositions molaires.....	268
Annexe I : Données ELL calculées	269
Annexe J : Données ELV calculées.....	282
Annexe K : Paramètres des simulations	286
Annexe L : Article.....	295

NOMENCLATURE

AAD : Différence absolue moyenne

f : Fugacité

f_i^0 : Fugacité du composé i en corps pur

\hat{f}_i : Fugacité du composé i en solution

G : Energie libre de Gibbs

G^E : Energie libre d'excès

G^{gp} : Energie libre d'un gaz parfait

G^{id} : Energie libre d'une solution idéale

G^R : Energie libre résiduelle

H : Enthalpie

K_i : Coefficient de partage

m : Masse

MW : Masse molaire

n : Nombre de moles

OF : Fonction objective

P : Pression

P^{sat} : Pression de vapeur saturante

q_i : Volume de van der Waals

Q_{REB} : Puissance du rebouilleur

R : Constante des gaz parfaits

RR : Taux de reflux

r_i : Aire de van der Waals

Sl : Perte en solvant

T : Température

u : Incertitude sur les mesures

w_i : Composition massique d'une phase liquide

x_i : Composition molaire d'une phase liquide

y_i : Composition molaire de la phase vapeur

Z : Facteur de compressibilité

α : Paramètre non-aléatoire du modèle NRTL

$\alpha_{i/s}$: Volatilité relative entre le composé i et le solvant s

β : Sélectivité

φ : Coefficient de fugacité

γ : Coefficient d'activité

γ^∞ : Coefficient d'activité à dilution infinie

\mathcal{P} : Paramètre e Poyting

μ : Potentiel chimique

σ : Ecart type sur les mesures

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Composition type de la biomasse lignocellulosique	14
Tableau I-2 : Les différents types de bioraffinerie de 2ème génération [29]	20
Tableau II-1 : Produits de pyrolyse en fonction des constituants de la biomasse [5].....	34
Tableau II-2 : Caractéristiques de la biohuile [2], [12]	40
Tableau II-3 : Molécules cibles	47
Tableau II-4 : Composition du mélange modèle	49
Tableau III-1 : Propriétés physico-chimiques des fluides supercritiques [7]	67
Tableau III-2 : Opérations unitaires envisageables pour l'extraction de molécules	69
Tableau III-3 : Solvants utilisés pour le fractionnement de l'huile de pyrolyse obtenue sous vide d'écorce de résineux, avec les types de composés majoritaires extraits [22].....	74
Tableau III-4 : Composition par famille chimique de la biohuile brute et de la fraction légère lors de la condensation étagée à 115°C et à 87°C [26].....	79
Tableau III-5 : Critères physico-chimiques de sélection de solvants	83
Tableau III-6 : Catégorie de dangerosité des solvants.....	84
Tableau III-7 : Notation de la toxicité et de la dangerosité des solvants.....	84
Tableau III-8 : Sélection des meilleurs solvants pour le solvant 1	93
Tableau III-9 : Sélection des meilleurs solvants pour le solvant 2	93
Tableau III-10 : Echantillons des produits utilisés pour le travail expérimental	93
Tableau III-11 : Mélange représentatif de la biohuile utilisé pour le travail expérimental	94
Tableau III-12 : Coefficients de partage expérimentaux des composés du mélange représentatif de la biohuile et des solvants utilisés	96
Tableau III-13 : Sélectivité expérimentaux des composés du mélange représentatif de la biohuile et des solvants utilisés par rapport à l'eau	97
Tableau III-14 : Pertes en solvants et proportions massiques d'eau dans les phases organiques lors des mélanges du mélange représentatif de la biohuile et des solvants utilisés	97
Tableau IV-1 : Données d'ELL ternaires disponibles dans la littérature (Ok) et à effectuer (X)...	115
Tableau IV-2 : Données d'ELV disponibles dans la littérature et à effectuer (X).....	115
Tableau IV-3 : Systèmes ternaires et températures de tests des équilibres liquide-liquide.....	116

Tableau IV-4 : Systèmes et pressions de tests pour les équilibres liquide-vapeur	116
Tableau IV-5 : Echantillons des produits utilisés pour le travail expérimental.....	117
Tableau IV-6 : Conditions chromatographiques pour les mesures de compositions des différents systèmes	119
Tableau IV-7 : Mesures de température de bulle de l'acétol pur.....	124
Tableau IV-8 : Mesures expérimentales de températures de bulle pour le système acétol(1)-eau(2)	125
Tableau IV-9 : Mesures expérimentales de températures de bulle pour le système acide acétique(1)-acétol(2).....	125
Tableau IV-10 : Mesures expérimentales de températures de bulle pour le système acétate d'isopropyle(1)-acétol(2).....	126
Tableau IV-11 : Mesures expérimentales de températures de bulle pour le système acétate d'isopropyle(1)-propanal(2)	126
Tableau V-1 : Données considérées pour la modélisation des ELL.....	151
Tableau V-2 : Paramètres r_i et q_i considérés pour le modèle UNIQUAC	152
Tableau V-3 : Différence absolue moyenne des valeurs calculées par les différents modèles pour les ELL des systèmes binaires	155
Tableau V-4 : Différence absolue moyenne des valeurs calculées par les différents modèles pour les ELL des systèmes ternaires	155
Tableau V-5 : Paramètres d'interaction binaire des modèles UNIQUAC et NRTL.....	159
Tableau V-6 : Paramètres de l'équation d'Antoine étendue pour tous les composés considérés....	164
Tableau V-7 : Ecart absolu moyen entre les données expérimentales d'ELV et les valeurs calculées par les modèles.....	166
Tableau V-8 : Paramètres binaires d'interaction du modèle NRTL pour l'ensemble des composés considérés	168
Tableau V-9 : Résultats expérimentaux et valeurs calculées avec les modèles NRTL et UNIQUAC des coefficients de partage des solutés de la biohuile avec l'acétate d'isopropyle.....	170
Tableau V-10 : Résultats expérimentaux et valeurs calculées avec les modèles NRTL et UNIQUAC des coefficients de partage des solutés de la biohuile avec le toluène.....	170
Tableau V-11 : Résultats expérimentaux et valeurs calculées avec le modèle NRTL amélioré des coefficients de partage des solutés de la biohuile avec le toluène	171
Tableau V-12 : Résultats expérimentaux et valeurs calculées avec le modèle UNIFAC modifié (Liquide-Liquide) amélioré des coefficients de partage des solutés de la biohuile avec le toluène....	171
Tableau V-13 : Différences moyennes relatives entre les enthalpies mesurées disponibles dans la littérature et les enthalpies calculées par le modèle NRTL pour 4 systèmes.....	173

Tableau V-14 : Différences moyennes absolues entre les compositions mesurées et calculées des phases liquide et vapeur pour deux systèmes ternaires	174
Tableau VI-1 : Composition du mélange représentatif de la phase légère de l'huile de pyrolyse, entrant dans le procédé de bioraffinage	183
Tableau VI-2 : Principaux paramètres économiques des procédés de bioraffinage	185
Tableau VI-3 : Résultats expérimentaux et valeurs calculées avec les modèles NRTL et UNIFAC modifié (Liquide-Liquide) des coefficients de partage des solutés de la biohuile avec le toluène	187
Tableau VI-4 : Objectifs, spécifications et variables de chacune des opérations unitaires du schéma de procédé 1	190
Tableau VI-5 : Objectifs, spécifications et variables de chacune des opérations unitaires du schéma de procédé 1	191
Tableau VI-6 : Résultats de simulations pour les colonnes d'extraction du schéma 1 : avec les modèles UNIFAC-LL / NRTL	192
Tableau VI-7 : Résultats de simulations pour les colonnes de distillation du schéma 1 : avec les modèles UNIFAC-LL / NRTL	192
Tableau VI-8 : Résultats de simulations pour les refroidisseurs et les pompes du schéma 1 : avec les modèles UNIFAC-LL / NRTL	192
Tableau VI-9 : Bilan matière du schéma de procédé 1A	194
Tableau VI-10 : Bilan matière du schéma de procédé 1B	195
Tableau VI-11 : Résultats de simulations pour les colonnes d'extraction du schéma 2	200
Tableau VI-12 : Résultats de simulations pour les colonnes de distillation du schéma 2	200
Tableau VI-13 : Résultats de simulations pour les refroidisseurs et les pompes du schéma 2	200
Tableau VI-14 : Bilan matière du schéma de procédé 2	202
Tableau VI-15 : Résumé du bilan matière et du bilan énergétique	205
Tableau VI-16 : Coût des équipements (en M€)	206
Tableau VI-17 : Coût des utilités (en M€/an) pour tous les équipements	206
Tableau VI-18 : Coût des matières premières en (M€/an)	206
Tableau VI-19 : Récapitulatif des évaluations économiques des 3 procédés	208

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : Concentration des gaz à effet de serre dans l'atmosphère de l'an 0 à 2005	7
Figure I-2: Emissions mondiales de gaz à effet de serre par secteur d'activité en Gt CO ₂ eq en 2010 (AFOLU : Agriculture, Forestry and Other Land Use) [2]	8
Figure I-3 : Evolution de la consommation mondiale d'énergie primaire en Mtep entre 1975 et 2015 [4]	9
Figure I-4 : Part des sources d'énergies primaires dans la consommation énergétique mondiale en 1975 et en 2015 [4].....	9
Figure I-5 : Comparaison des émissions de CO ₂ entre différents types de biocarburants et les carburants issus de ressources fossiles [16].....	12
Figure I-6 : Représentation du prix du marché en fonction de la taille du marché pour les différents types de bioproduits [23].....	13
Figure I-7 : Composition de la biomasse lignocellulosique de l'échelle macroscopique à l'échelle moléculaire d'après P. Hoffmann, O. Faix et R. Lehen	14
Figure I-8 : Formation du monomère de la cellulose : le cellobiose	15
Figure I-9 : Principaux monomères des hémicelluloses.....	15
Figure I-10 : Formule chimique d'un exemple d'hémicellulose	15
Figure I-11 : Formules des trois monolignols constituant la lignine 1- alcool paracoumarylique, 2- alcool conyférylique, 3- alcool sinapylique	16
Figure I-12 : Quelques exemples de complexes moléculaires ligneux [27].....	16
Figure I-13 : Différentes voies de synthèse de biocarburant de deuxième génération [26]	19
Figure I-14 : Schéma type d'une bioraffinerie de deuxième génération utilisant la pyrolyse comme procédé de conversion de la biomasse (HDO : Hydrodésoxygénation).....	21
Figure I-15 : Mise en évidence de la frontière d'étude sur le schéma type d'une bioraffinerie utilisant la pyrolyse comme procédé de conversion de la biomasse	23
Figure I-16 : Processus de conception de procédé	23
Figure I-17 : Méthodologie de travail	24
Figure II-1 : Phénoménologie de la pyrolyse [1]	31
Figure II-2 : Température de réaction des constituants de la biomasse lors de la pyrolyse [5].....	32
Figure II-3 : Chemins réactionnels de la dégradation de cellulose par pyrolyse [8]	32
Figure II-4 : Chemins réactionnels de la dégradation de lignine par pyrolyse [10]	33

Figure II-5 : Répartition massique des produits de pyrolyse en fonction de la température et de la vitesse de chauffe de la pyrolyse [11]	35
Figure II-6 : Variation du rendement des produits de pyrolyse en fonction de la température [15] 36	
Figure II-7 : Variation du rendement des produits de pyrolyse en fonction du débit de gaz vecteur [16]	36
Figure II-8 : Variation du rendement des produits de pyrolyse en fonction de la granulométrie de la biomasse [15]	37
Figure II-9 : Schéma type d'un procédé de pyrolyse à lit fluidisé [12]	38
Figure II-10 : Schéma type d'un procédé de pyrolyse à lit fluidisé circulant [12]	39
Figure II-11 : Schéma de principe du procédé de pyrolyse à cône rotatif développé par BTG [18] 39	
Figure II-12 : Composés majoritaires de l'huile de pyrolyse.....	41
Figure II-13 : A gauche : exemple d'oligomère d'aromatiques provenant de la décomposition de la lignine ; A droite : exemple d'oligomère de levoglucosan provenant de la décomposition de la cellulose.....	42
Figure II-14 : Proportion maximale et minimale des familles chimiques dans la biohuile [25]	42
Figure II-15 : Répartition des fractions organiques de bio-huiles non traitées, obtenues par craquage catalytique et par HDO sur un diagramme de Van Krevelen. « η » représente les rendements «fraction organique liquide désoxygénée/biomasse» ou «fraction organique liquide /biomasse» [28]	43
Figure II-16 : Composition moyenne des biohuiles considérées par famille chimique	46
Figure II-17 : Composition du mélange représentatif de la biohuile par famille chimique	49
Figure III-1 : Schéma représentatif d'une colonne de distillation simple avec une alimentation, un condenseur total et un rebouilleur partiel	59
Figure III-2 : Diagramme d'ELV pour un système binaire à pression constante	59
Figure III-3 : Diagramme d'ELV pour un système binaire à température constante présentant un azéotrope homogène à maximum de pression.....	60
Figure III-4 : Schéma représentatif d'une opération d'extraction liquide-liquide avec régénération du solvant par distillation	61
Figure III-5 : Diagramme ternaire d'équilibre liquide-liquide.....	62
Figure III-6 : Schémas représentatifs des différents types de colonnes d'extraction liquide-liquide [2]	63
Figure III-7 : Deux types d'adsorption : physisorption et chimisorption [5]	64
Figure III-8 : Schéma représentatif du fonctionnement d'un procédé membranaire	65
Figure III-9 : Diagramme de phase d'un corps pur [7]	66
Figure III-10 : Evolution de la masse volumique du CO ₂ supercritique et de la solubilité du naphthalène en fonction de la pression et de la température [9]	67

Figure III-11 : Schéma de procédé de valorisation des condensats de carbonisation pour l'extraction de l'acide acétique [13]	71
Figure III-12 : Schéma de procédé de séparation des huiles de pyrolyse pour la valorisation de l'acide acétique, de l'acétol et du glycolaldéhyde [16]	72
Figure III-13 : Schéma de séparation des condensats de torréfaction [14]	73
Figure III-14: Schéma de séparation du syringol de l'huile de pyrolyse ayant subi une première étape de distillation sous vide [23]	75
Figure III-15 : Schéma de séparation pour la production de résines phénoliques à partir de biohuile proposé par la NREL [24]	76
Figure III-16 : Schéma de fractionnement des huiles de pyrolyse pour leur caractérisation par GC-MS [25]	77
Figure III-17 : Schéma de fractionnement des huiles de pyrolyse n°1	80
Figure III-18 : Schéma de fractionnement des huiles de pyrolyse n°2	81
Figure III-19 : Méthode de sélection de solvants	82
Figure III-20 : Critères de sélection des solvants	86
Figure III-21 : Coefficients de partage calculés par le modèle UNIFAC modifié (Dortmund) en fonction du coefficient de partage expérimental de l'acide acétique entre l'eau et différents solvants (—) : régression linéaire ; (- - -) : première bissectrice [38]–[45]	90
Figure III-22 : Coefficients de partage calculés par le modèle de Hansen en fonction du coefficient de partage expérimental de l'acide acétique entre l'eau et différents solvants (—) : régression linéaire ; (- - -) : première bissectrice [38]–[45]	91
Figure III-23 : Coefficients de partage calculés par le modèle UNIFAC modifié (Dortmund) en fonction du coefficient de partage expérimental du phénol entre l'eau et différents solvants (—) : régression linéaire ; (- - -) : première bissectrice [46], [47]	91
Figure III-24 : Coefficients de partage calculés par le modèle de Hansen en fonction du coefficient de partage expérimental du phénol entre l'eau et différents solvants (—) : régression linéaire ; (- - -) : première bissectrice [46], [47]	92
Figure III-25 : Schéma de la cellule d'équilibre liquide-liquide	95
Figure III-26 : Photo du GC-MS utilisé	95
Figure III-27 : Coefficients de partage de l'acétol, de l'acide acétique et du méthanol avec les trois solvants testés	97
Figure III-28 : Coefficients de partage du furfural, du gaïacol, du phénol et du propanal avec les trois solvants testés	98
Figure III-29 : Sélectivité par rapport à l'eau de l'acétol, de l'acide acétique et du méthanol avec les trois solvants testés	98
Figure III-30 : Sélectivité par rapport à l'eau du furfural, du gaïacol, du phénol et du propanal avec les trois solvants testés	98

Figure III-31 : Perte en solvant et quantité massique d'eau dans la phase organique avec les trios solvants testés.....	99
Figure III-32 : Schéma n°1 de procédé de séparation des huiles de pyrolyse pour leur valorisation chimique.....	104
Figure III-33 : Schéma n°2 de procédé de séparation des huiles de pyrolyse pour leur valorisation chimique.....	105
Figure IV-1 : Schéma de fractionnement de l'huile de pyrolyse n°1 avec les données nécessaires à la simulation des procédés.....	113
Figure IV-2 : Schéma de fractionnement de l'huile de pyrolyse n°2 avec les données nécessaires à la simulation des procédés.....	114
Figure IV-3 : Dispositif expérimental des mesures d'ELL.....	118
Figure IV-4: Traitement des données du système ternaire eau(1) – acétol(2) – toluène(3) avec la corrélation Othmer-Tobias (o) : 298,15 K. et (●) : 323,15 K.....	120
Figure IV-5: Traitement des données du système ternaire eau(1) – propanal(2) – toluène(3) avec la corrélation Othmer-Tobias (o) : 298,15 K. et (●) : 313,15 K.....	120
Figure IV-6: Traitement des données du système ternaire eau(1) – acétol(2) – acétate d'isopropyle(3) avec la corrélation Othmer-Tobias (o) : 298,15 K. et (●) : 323,15 K.....	120
Figure IV-7: Traitement des données du système ternaire eau(1) – furfural(2) – acétate d'isopropyle(3) avec la corrélation Othmer-Tobias (o) : 298,15 K. et (●) : 323,15 K.....	120
Figure IV-8: Traitement des données du système ternaire eau(1) – gaïacol(2) – acétate d'isopropyle(3) avec la corrélation Othmer-Tobias (o) : 298,15 K. et (●) : 323,15 K.....	120
Figure IV-9: Traitement des données du système ternaire eau(1) – méthanol(2) – acétate d'isopropyle(3) avec la corrélation Othmer-Tobias (o) : 298,15 K. et (●) : 323,15 K.....	120
Figure IV-10: Traitement des données du système ternaire eau(1) – phénol(2) – acétate d'isopropyle(3) avec la corrélation Othmer-Tobias (●) : 323,15 K.....	121
Figure IV-11: Traitement des données du système ternaire eau(1) – propanal(2) – acétate d'isopropyle(3) avec la corrélation Othmer-Tobias (o) : 298,15 K. et (●) : 313,15.....	121
Figure IV-12 : Schéma du dispositif expérimental de mesures des ELV : 1. Pompe à vide ; 2. Tampon de pression ; 3. Vanne de régulation de pression ; 4. Bain de refroidissement (éthanol) ; 5. Condenseur total ; 6. Cellule à double enveloppe ; 7. Agitateur magnétique ; 8. Sonde de température ; 9. Bain de chauffage (huile silicone) ; 10 Transmetteur ; 11. Capteur de pression.....	123
Figure IV-13 : Données expérimentales d'ELV du système acétol-eau (o) : 100,00 kPa ; (◇) : (□) : 50,00 kPa ; 20,00 kPa ; (Δ) : 5,00 kPa.....	127
Figure IV-14 : Données expérimentales d'ELV du système acide acétique-acétol (o) : 100,00 kPa ; (◇) : (□) : 50,00 kPa ; 20,00 kPa ; (Δ) : 5,00 kPa.....	127
Figure IV-15 : Données expérimentales d'ELV du système acétate d'isopropyle-acétol (o) : 100,00 kPa ; (◇) : (□) : 50,00 kPa ; 20,00 kPa ; (Δ) : 10,00 kPa.....	127
Figure IV-16 : Données expérimentales d'ELV du système acétate d'isopropyle-propanal (o) : 100,26 kPa ; (◇) : (□) : 80,19 kPa ; 60,12 kPa ; (Δ) : 40,05 kPa.....	128

Figure V-1 : Diagrammes binaires d'ELV de type I, II, et II.....	142
Figure V-2 : Diagramme binaire d'ELV de type IV [2]	142
Figure V-3 : Diagramme binaire d'ELV de type V	143
Figure V-4 : Courbe de résidus du système ternaire eau- 3-méthyl-2-butanone-butanone [3]	143
Figure V-5 : Classification des équilibres liquide – liquide [4]	144
Figure V-6 : Diagramme ternaire d'ELL du système Acétate d'isopropyle (1) – Acide acétique (2) – Eau (3) à 297,75K et à pression atmosphérique. (□): données expérimentales [15], (o):données expérimentales [16], (—) : modèle UNIFAC modifié (Dortmund), (—•—) modèle UNIQUAC, (— —): modèle NRTL	156
Figure V-7 : Diagramme ternaire d'ELL du système Acétate d'isopropyle (1) – Acéto (2) – Eau (3) à 323,15K et à pression atmosphérique. (□): données expérimentales [15], (o):données expérimentales [ce travail], (—) : modèle UNIFAC modifié (Dortmund), (—•—) modèle UNIQUAC, (— —): modèle NRTL.....	156
Figure V-8 : Diagramme ternaire d'ELL du système Acétate d'isopropyle (1) – Furfural (2) – Eau (3) à 298,15K et à pression atmosphérique. (□): données expérimentales [15], (Δ): données expérimentales [17], (o):données expérimentales [ce travail], (—) : modèle UNIFAC modifié (Dortmund), (—•—) modèle UNIQUAC, (— —): modèle NRTL.....	156
Figure V-9 : Diagramme ternaire d'ELL du système Acétate d'isopropyle (1) – Gaiacol (2) – Eau (3) à 298,15K et à pression atmosphérique. (□): données expérimentales [15], (Δ): données expérimentales [18], (o):données expérimentales [ce travail], (—) : modèle UNIFAC modifié (Dortmund), (—•—) modèle UNIQUAC, (— —): modèle NRTL.....	156
Figure V-10 : Diagramme ternaire d'ELL du système Acétate d'isopropyle (1) – Méthanol (2) – Eau (3) à 298,15K et à pression atmosphérique. (□): données expérimentales [15], (o):données expérimentales [ce travail], (—) : modèle UNIFAC modifié (Dortmund), (—•—) modèle UNIQUAC, (— —): modèle NRTL.....	157
Figure V-11 : Diagramme ternaire d'ELL du système Acétate d'isopropyle (1) – Phénol (2) – Eau (3) à 298,15K et à pression atmosphérique. (□): données expérimentales [15], (Δ): données expérimentales [19], (o):données expérimentales [20], (—) : modèle UNIFAC modifié (Dortmund), (—•—) modèle UNIQUAC, (— —): modèle NRTL.....	157
Figure V-12 : Diagramme ternaire d'ELL du système Acétate d'isopropyle (1) – Propanal (2) – Eau (3) à 298,15K et à pression atmosphérique. (□): données expérimentales [15], (Δ): données expérimentales [17], (o):données expérimentales [ce travail], (—) : modèle UNIFAC modifié (Dortmund), (—•—) modèle UNIQUAC, (— —): modèle NRTL.....	157
Figure V-13 : Diagramme ternaire d'ELL du système Toluène (1) – Acide acétique (2) – Eau (3) à 298,15K et à pression atmosphérique. (□): données expérimentales [21], (o):données expérimentales [22], (—) : modèle UNIFAC modifié (Dortmund), (—•—) modèle UNIQUAC, (— —): modèle NRTL	157
Figure V-14 : Diagramme ternaire d'ELL du système Toluène (1) – Acéto (2) – Eau (3) à 298,15K et à pression atmosphérique. (□): données expérimentales [21], (o):données expérimentales [ce travail], (—) : modèle UNIFAC modifié (Dortmund), (—•—) modèle UNIQUAC, (— —): modèle NRTL	158

Figure V-15 : Diagramme ternaire d'ELL du système Toluène (1) – Furfural (2) – Eau (3) à 303,15K et à pression atmosphérique. (□): données expérimentales [21], (Δ) : données expérimentales [17], (o):données expérimentales [23], (—) : modèle UNIFAC modifié (Dortmund), (—•—) modèle UNIQUAC, (— —) : modèle NRTL.....	158
Figure V-16 : Diagramme ternaire d'ELL du système Toluène (1) – Méthanol (2) – Eau (3) à 298,15K et à pression atmosphérique. (□): données expérimentales [21], (o):données expérimentales [24], (—) : modèle UNIFAC modifié (Dortmund), (—•—) modèle UNIQUAC, (— —) : modèle NRTL	158
Figure V-17 : Diagramme ternaire d'ELL du système Toluène (1) – Phénol (2) – Eau (3) à 313,15K et à pression atmosphérique. (□): données expérimentales [21], (Δ) : données expérimentales [19] (o):données expérimentales [25], (—) : modèle UNIFAC modifié (Dortmund), (—•—) modèle UNIQUAC, (— —) : modèle NRTL.....	158
Figure V-18 : Diagramme ternaire d'ELL du système Toluène (1) – Propanal (2) – Eau (3) à 313,15K et à pression atmosphérique. (□): données expérimentales [21], (Δ) : données expérimentales [17] (o):données expérimentales[ce travail], (—) : modèle UNIFAC modifié (Dortmund), (—•—) modèle UNIQUAC, (— —) : modèle NRTL.....	159
Figure V-19 : Equilibre liquide-vapeur du système acétol-eau à 50,00 kPa. (o) : données expérimentales, (— —) : modèles NRTL-HOC; (—) : modèles UNIF-HOC.	166
Figure V-20 : Equilibre liquide-vapeur du système acétate d'isopropyle-acétol à 5,00 kPa. (o) : données expérimentales, (— —) : modèles NRTL-HOC; (—) : modèles UNIF-HOC	166
Figure V-21 : Equilibre liquide-vapeur du système acétol-acide acétique à 20,00 kPa. (o) : données expérimentales, (— —) : modèles NRTL-HOC; (—) : modèles UNIF-HOC	166
Figure V-22 : Equilibre liquide-vapeur du système acétate d'isopropyle- propanal à 100,26 kPa. (o) : données expérimentales, (— —) : modèles NRTL-HOC; (—) : modèles UNIF-HOC	166
Figure V-23 : Enthalpie du système binaire toluène-phénol en fonction de la composition molaire à 363,15K et à pression atmosphérique (o) : données expérimentales [30], (---) : modèle NRTL	173
Figure VI-1 : Schéma du procédé de bioraffinage n°1.....	184
Figure VI-2 : Schéma du procédé de bioraffinage n°2.....	184
Figure VI-3 : Schéma de procédé de bioraffinage n°1A avec les principaux paramètres des opérations unitaires.....	196
Figure VI-4 : Schéma de procédé de bioraffinage n°1B avec les principaux paramètres des opérations unitaires.....	197
Figure VI-5 : Schéma de procédé de bioraffinage n°1A avec le bilan matière	198
Figure VI-6 : Schéma de procédé de bioraffinage n°1B avec le bilan matière	199
Figure VI-7 : Schéma de procédé de bioraffinage n°2 avec les principaux paramètres des opérations unitaires	203
Figure VI-8 : Schéma de procédé de bioraffinage n°2 avec le bilan matière.....	204
Figure VI-9 : Diagramme représentant les coûts des équipements en fonction de leur fonctionnalité pour les 3 schémas de procédé	207

Figure VI-10 : Diagramme représentant les coûts des utilités des équipements en fonction de leur fonctionnalité pour les 3 schémas de procédé 207

Figure VI-11 : Diagramme représentant les coûts des matières premières pour les 3 schémas de procédé 207

INTRODUCTION GENERALE

Nos sociétés ont des besoins grandissants en énergie et en produits chimiques du fait de la croissance démographique et économique. Les moyens de production et les modes de consommation de ces produits sont aujourd'hui remis en question, car ils sont majoritairement issus de ressources fossiles. Ce système d'exploitation des ressources fossiles atteint ses limites avec les problématiques d'augmentation des besoins mondiaux en énergie, d'épuisement des ressources fossiles, de réchauffement climatique et d'impacts environnementaux qui en sont les conséquences. La transition énergétique devient nécessaire à la préservation de notre écosystème. Elle inclue la maîtrise des consommations d'énergie et le développement d'énergies renouvelables. Cela implique notamment l'utilisation de matières premières alternatives aussi bien pour la production d'énergie que pour la production de biens.

Il est de plus en plus reconnu que les ressources de biomasses ont le potentiel de remplacer une partie importante des ressources fossiles comme matière première pour les productions industrielles d'énergie et de produits chimiques. La biomasse possède les avantages d'être une ressource renouvelable, abondante et répartie sur l'ensemble de la surface terrestre. Une bioraffinerie est un ensemble de procédés durables de transformation de la biomasse en énergie et en une gamme de produits commercialisables. Les bioraffineries peuvent donc répondre à la fois à des problématiques de changement climatique, d'indépendance énergétique et de développement rural. Le développement de ces procédés s'inscrit dans le concept de chimie verte. Par définition, « la chimie verte a pour but de concevoir des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses ». Les bioraffineries répondent en particulier à trois des douze principes de la chimie verte : la prévention de la pollution à la source en évitant la production de résidus, l'utilisation de ressources renouvelables à la place des produits fossiles, la limitation des dépenses énergétiques.

Plusieurs procédés de transformation de la biomasse peuvent être envisagés pour la production de carburant, d'énergie, de produits chimiques ou de matériaux. Le traitement thermique de la biomasse lignocellulosique par pyrolyse produit de nombreuses espèces chimiques valorisables. L'huile de pyrolyse est un mélange complexe contenant de l'eau et plusieurs centaines de composés oxygénés. La compréhension et la prévision du comportement de ce mélange sont essentielles à sa valorisation aussi bien en tant que carburant qu'en tant que produits chimiques. De nombreuses études sont consacrées à l'optimisation du procédé de pyrolyse, à la transformation de la biohuile en carburant et au prétraitement de la biomasse. Cependant, la valorisation chimique des huiles de pyrolyse reste relativement peu étudiée.

Cette thèse de doctorat a pour objectif principal d'aborder l'étude du fractionnement de la biohuile et, de manière plus générale, la problématique de bioraffinage, avec une approche thermodynamique. En particulier, de nouveaux schémas de fractionnement des huiles de pyrolyse seront proposés, une méthode de sélection de solvant sera développée et les équilibres de phases des systèmes biohuile+solvant seront étudiés.

Le Chapitre I présentera le contexte de l'étude et le concept de bioraffinerie. Cela permettra d'établir le cadre de l'étude et de présenter les problématiques et les objectifs de la thèse.

Le Chapitre II se focalisera sur l'huile de pyrolyse. Un état de l'art sera réalisé sur la pyrolyse de biomasse et sur les huiles de pyrolyse. Un mélange représentatif sera créé et utilisé dans toute la suite de l'étude.

Le Chapitre III détaillera les schémas de procédés de bioraffinage pour le fractionnement de l'huile de pyrolyse. Dans un premier temps, un état de l'art sur les opérations unitaires de séparation, sur leur applicabilité à la biohuile, et sur les procédés existants de fractionnement de la biohuile sera réalisé. Dans un second temps, de nouveaux procédés de bioraffinage seront proposés. Enfin, une méthode de sélection de solvant impliquant l'utilisation de modèles prédictifs et la réalisation d'un travail expérimental sera développée.

Le Chapitre IV décrira l'étude expérimentale réalisée sur les équilibres de phases des systèmes biohuile+solvants. Un état de l'art sur les systèmes clés de l'étude et sur les données disponibles sera réalisé, les dispositifs expérimentaux seront décrits et les résultats seront présentés.

Le Chapitre V se focalisera sur la modélisation thermodynamique des systèmes biohuile+solvant. Un modèle sera développé pour la représentation des ELL et un autre pour la représentation des ELV, en utilisant les données expérimentales du chapitre précédent ainsi que des données de la littérature.

Le Chapitre VI présentera les simulations de procédé de bioraffinage. Les résultats obtenus dans les chapitres précédents seront utilisés pour réaliser des simulations sur le logiciel Aspen PlusTM. Cela permettra d'évaluer la faisabilité technique des schémas de procédés proposés et de les comparer sur des critères économiques.

Cette thèse de doctorat s'est effectuée en collaboration entre le Centre de Thermodynamique des Procédés (CTP, Mines ParisTech) et le Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM, Université Paris 13). Elle porte sur l'étude des équilibres de phases et des procédés de séparation des huiles de pyrolyse.

Chapitre I : LE BIORAFFINAGE

Résumé

Ce chapitre permet de présenter le contexte de la thèse. L'augmentation de la consommation énergétique mondiale et celle des émissions de gaz à effet de serre y sont exposées, ainsi que les solutions envisagées pour répondre à ces problèmes et amorcer une transition énergétique. La valorisation de la biomasse lignocellulosique au sein de bioraffineries semble être une solution prometteuse pour répondre à la fois à la demande mondiale de carburant liquide et de produits chimiques. En effet, cette ressource est particulièrement abondante et bien répartie dans le monde, et elle peut être convertie en une large gamme de produits d'intérêt pour l'industrie. Différents procédés de conversion de la biomasse permettent de produire différents types de carburants et de produits chimiques valorisables. Parmi ces procédés de conversion, la pyrolyse permet d'obtenir une biohuile pouvant être traitée pour produire à la fois du biocarburant et des molécules pour l'industrie chimique. Certains verrous techniques et économiques empêchent la production de biocarburants par pyrolyse d'être compétitive par rapport à la production de carburants issus de ressources fossiles. Ces verrous concernent notamment la compréhension du comportement des huiles de pyrolyse ainsi que la conception de procédés de valorisation de molécules biosourcées. Cette étude se propose d'apporter des éléments permettant d'avancer sur ces problématiques. Les objectifs scientifiques de la thèse sont exposés ainsi que la méthodologie mise en place pour le reste du travail effectué.

I.1. Contexte énergétique et environnemental

L'énergie est omniprésente dans nos sociétés et constitue un facteur primordial du développement économique et social des sociétés. Presque toutes les activités humaines font appel à l'énergie, comme par exemple pour l'éclairage, l'agriculture, l'industrie, les communications, les transports ou encore la santé. Elle a permis à l'Homme d'améliorer son espérance de vie et son niveau de vie de manière à aboutir aux sociétés modernes que nous connaissons aujourd'hui. Notre consommation d'énergie n'a pas cessé de croître pendant les 150 dernières années, mais ce n'est que depuis une cinquantaine d'année que l'Homme mesure l'impact de cette consommation d'énergie sur son environnement [1]. C'est plus particulièrement le réchauffement de l'atmosphère dû aux rejets de gaz à effet de serre (GES) qui est la principale cause du dérèglement climatique. Les principaux GES sont l'eau, le dioxyde de carbone et le méthane. La quantité d'eau dans l'atmosphère est stable étant donné que la vapeur d'eau est en équilibre avec l'eau en phase liquide présente dans les océans. Les émissions naturelles de CO₂ et de CH₄ sont dues à la fermentation de la biomasse et s'inscrivent dans le cycle du carbone. C'est-à-dire que ces molécules sont consommées par la biomasse végétale vivante par photosynthèse. La Figure I-1 montre la concentration des gaz à effet de serre dans l'atmosphère de l'an 0 à 2005. On constate un pic de concentration qui correspond aux émissions de GES dues à l'activité humaine, qui commence au début de la révolution industrielle au 19^{ème} siècle.

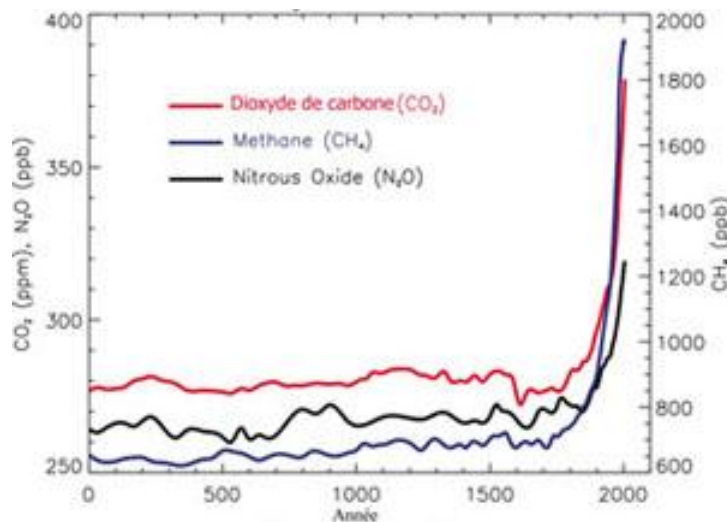


Figure I-1 : Concentration des gaz à effet de serre dans l'atmosphère de l'an 0 à 2005 [2]

Ces émissions sont principalement liées à l'utilisation de ressources fossiles pour la production d'énergie, à la déforestation et à l'agriculture intensive. La Figure I-2 représente les émissions globales de gaz à effet de serre en fonction du secteur d'activité dans lesquels elles ont été produites pour l'année 2010 [2].

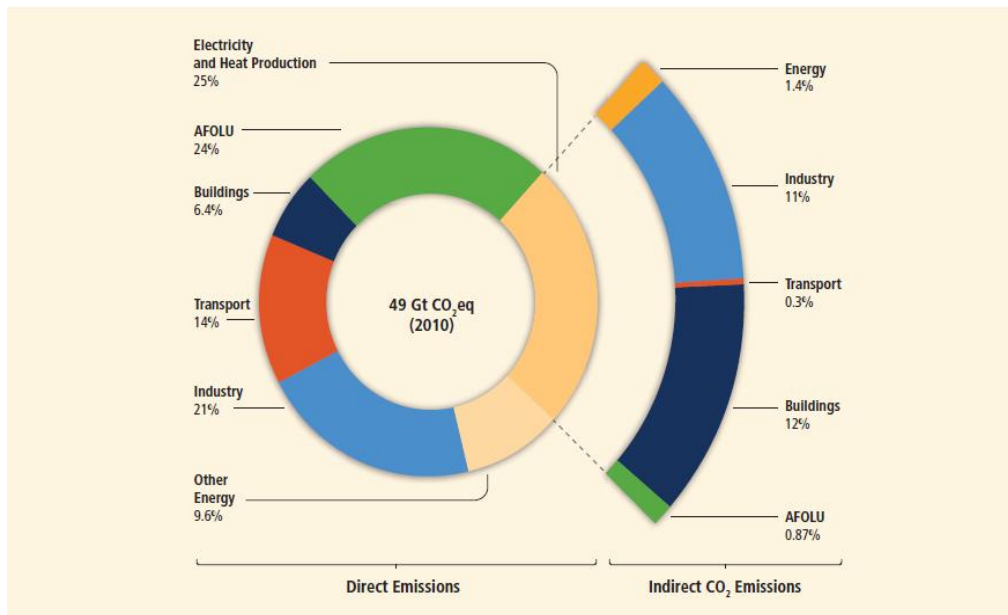


Figure I-2: Emissions mondiales de gaz à effet de serre par secteur d'activité en Gt CO₂eq en 2010 (AFOLU : Agriculture, Forestry and Other Land Use) [2]

Le réchauffement climatique actuel est directement lié aux émissions anthropiques de GES. Si les émissions continuent d'augmenter, les conséquences du réchauffement climatiques prévues par la communauté scientifiques sont désastreuses. Elles incluent entre autre :

- Des phénomènes climatiques extrêmes : ouragans, sécheresses, précipitations abondantes...
- L'instabilité des saisons : conséquences sur l'agriculture, la faune et la flore,
- L'augmentation du niveau des mers : menace pour des centaines de millions de personnes vivant sur les littoraux,
- La fonte des glaciers : mise en danger de l'approvisionnement en eau potable.

Une prise de conscience globale et une réduction rapide des émissions anthropiques de GES sont nécessaires afin de limiter le réchauffement atmosphérique et impact sur l'environnement [3].

La Figure I-3 représente l'évolution de la consommation d'énergie primaire des différentes régions du monde entre 1975 et 2015 en Mtep (Mégatonne équivalent pétrole). La consommation énergétique des pays d'Europe et d'Amérique du Nord est restée relativement stable au cours de 40 dernières années, alors que celle des pays d'Asie, d'Afrique, d'Amérique du Sud et du Moyen Orient a été multipliée par 6 [4]. Ce phénomène est dû à la fois à l'accroissement démographique de ces pays, ainsi qu'à leur développement économique. Les prédictions d'évolution de la consommation énergétique mondiale montrent que cette tendance perdurera tout au long du 21^{ème} siècle.

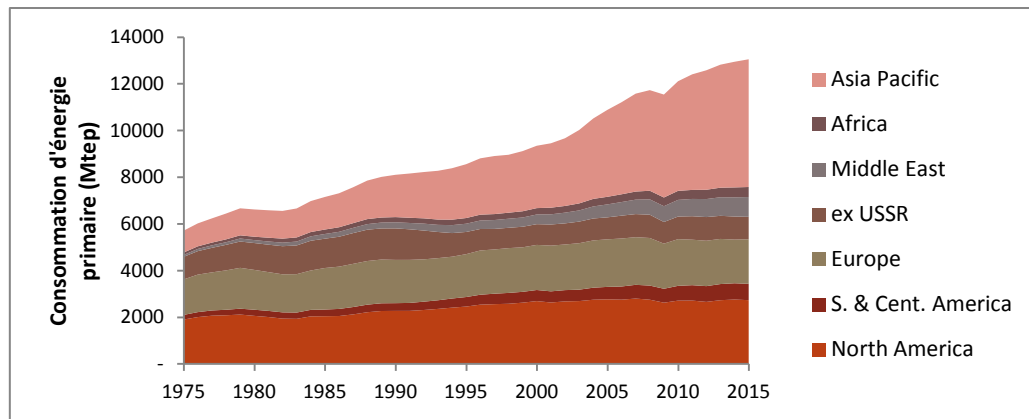


Figure I-3 : Evolution de la consommation mondiale d'énergie primaire en Mtep entre 1975 et 2015 [4]

Comme le montre la Figure I-4, le mix énergétique n'a pas évolué de manière significative lors des quarante dernières années. Même si la production d'énergie renouvelable a considérablement augmenté (de 8 Mtep en 1975 à 369 Mtep en 2015), celle d'énergies fossiles a aussi augmenté, notamment à cause de l'exploitation des mines de charbon et des gaz et pétroles de schistes. La part d'énergies décarbonées dans la consommation mondiale d'énergie primaire n'atteignait que 14% en 2015 [4]. Les émissions des CO₂ dans l'atmosphère dues à l'activité humaine sont passées de 16Gt CO₂eq en 1975 à 33 Gt CO₂eq en 2015 [5].

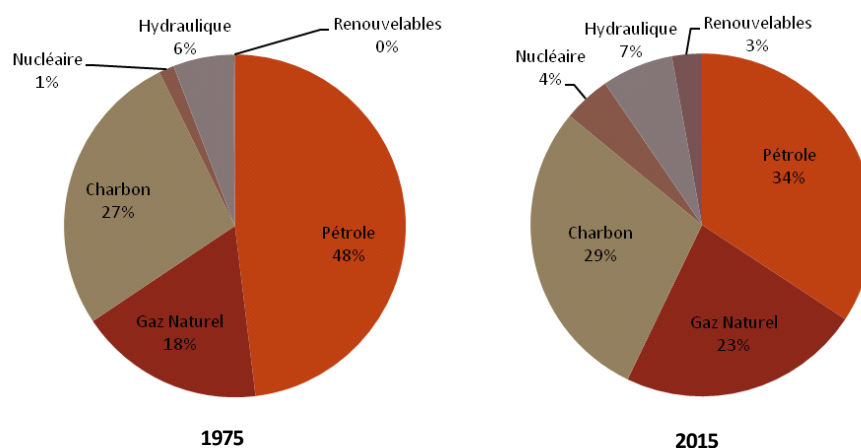


Figure I-4 : Part des sources d'énergies primaires dans la consommation énergétique mondiale en 1975 et en 2015 [4]

Face à cette problématique globale, un grand nombre d'initiatives politiques, scientifiques et citoyennes sont entreprises. Les Etats membres de l'ONU ont notamment organisé la conférence des parties (COP), réunissant annuellement l'ensemble des Etats membres depuis 1995, afin de débattre de la situation climatique et de veiller à l'application des conventions internationales. La COP21 qui s'est déroulée à Paris en Décembre 2015 a été très médiatisée du fait de l'accord qui en a découlé (l'Accord de Paris, [6]). Les points clés de cet accord sont les suivants :

- L'ensemble des 197 états membres a participé à l'élaboration de l'accord et il a été ratifié par 196 pays (les Etats Unis l'ayant quitté), ce qui est une performance insolite en matière d'accord international[6].

- L'objectif principal est le maintien de la hausse de la température moyenne globale au-dessous de 2°C en 2100 par rapport aux niveaux préindustriels (milieu du 19^{ème} siècle).
- L'un des sous-objectifs majeur de l'accord est l'obtention de la neutralité carbone avant la fin du 21^{ème} siècle.
- La réalisation des objectifs fixés fait l'objet d'une différenciation des efforts demandés entre les pays industrialisés et les pays en voie de développement. Il est stipulé dans l'accord « qu'il est urgent d'accroître l'appui fourni par les pays développés sous la forme de ressources financières, de technologie et d'un renforcement de capacités ».

Les scénarios de réduction des émissions dans lesquels l'objectif de 2°C est atteint impliquent que les concentrations atmosphériques de gaz à effet de serre (équivalent CO₂) soient maintenues à un niveau d'environ 450 ppm d'ici à la fin du 21^{ème} siècle [5]. Ces scénarios impliquent de fortes réductions de nos émissions au cours des prochaines décennies, objectif d'autant plus ambitieux que la population mondiale est amenée à augmenter, ainsi que son niveau de vie. Afin de respecter ces objectifs, les émissions mondiales ne devraient pas dépasser les 50 Gt CO₂eq en 2030, et il faudrait qu'elles soient réduites de 40 à 70% en 2050 et proches de zéro en 2100.

Ces scénarios requièrent des améliorations rapides de l'efficacité énergétique et un essor des techniques de production d'énergies sobres en carbone (énergies renouvelables, nucléaire, bioénergie) et de capture et stockage du carbone. La réussite de la transition énergétique repose donc notamment sur le développement d'un mix énergétique impliquant différents types d'énergies renouvelables. Ce mix énergétique doit être développé en fonction du type d'énergie finale nécessaire (thermique, électrique, mécanique...) ainsi que du type d'énergie primaire disponible (solaire, éolien, biomasse...) à l'échelle locale ou régionale. Le pétrole est encore aujourd'hui la principale source d'énergie, ses principaux avantages étant sa densité énergétique ainsi que sa facilité à être transporté et stocké. Il est surtout utilisé dans le secteur des transports, qui représente environ 60% de la demande, mais aussi dans l'agriculture et dans l'industrie. Alors que le secteur des transports est encore en croissance dans les pays d'Europe et aux Etats Unis, sa croissance dans les pays émergents tels que l'Inde ou la Chine est d'au moins 3% par an [7].

Notre dépendance aux ressources fossiles est principalement due à la consommation énergétique (carburant, production d'électricité...), mais aussi à l'utilisation de produits chimiques dérivés du pétrole dans nos industries. La grande majorité des produits chimiques industriels et des monomères des plastiques sont produits dans des raffineries du pétrole, et 4% de la consommation mondiale de pétrole est utilisée pour ces productions [8].

En plus de la réduction des émissions de gaz à effet de serre, le développement d'énergies nouvelles et renouvelables comporte notamment deux avantages pour des pays importateurs de pétrole ou de gaz naturel comme la France : la réduction de la dépendance vis-à-vis des pays exportateurs de ressources fossiles, et la création de nouveaux secteurs d'activités [9]. Afin de réduire notre impact sur l'environnement ainsi que notre dépendance aux ressources fossiles pour la production de produits chimiques, il est nécessaire de penser des chaînes de productions alternatives. Il est de plus en plus reconnu que les ressources de biomasses ont le potentiel de remplacer une partie importante des ressources fossiles comme matière première pour les productions industrielles d'énergie et de produits chimiques [10]. La recherche sur la production de biocarburants, et plus généralement de produits biosourcés, s'inscrit dans ce contexte d'implication global dans la transition énergétique.

I.2. Les produits biosourcés

En France, le secteur de la chimie s'oriente vers des produits à haute valeur ajoutée et le développement d'une chimie plus durable en substituant les ressources végétales aux ressources fossiles [11]. La « chimie verte » intègre l'optimisation de l'efficacité et du coût énergétique des procédés, l'économie et le recyclage de matières premières et des sous-produits des réactions chimiques, la réduction des déchets ultimes et de l'impact sur la santé de l'Homme et sur l'environnement. La production de matériaux et produits chimiques biosourcés, c'est à dire entièrement ou partiellement fabriqué à partir de matières d'origine biologique, s'inscrit dans les principes fondateurs de la chimie verte. Une large gamme de composés chimiques peut être obtenue à partir de biomasse (matériaux isolants, solvants, plastiques, colorants, colles...). La chimie verte est un secteur qui prend aujourd'hui de l'importance, avec un volume de marché d'environ 2000 kt. En 2012, 15% de la production française d'intermédiaires issus de la biomasse ont été utilisés par l'industrie chimique, le reste ayant été utilisé pour des usages alimentaires, énergétiques (biocarburants) ou pharmaceutiques [11]. Cette part est variable en fonction du type de première transformation de la biomasse (amidons, saccharose, huiles, fibres, cellulose). De manière générale, le taux de pénétration des produits biosourcés est en forte hausse. Il est compris entre 2 et 15% dans les différentes catégories de produits. Cela est donc prometteur, et dans le cas d'une politique favorable à ce développement, l'ADEME prédit une croissance d'autant plus forte à l'horizon 2030 [8].

I.2.1. Les différents types de biocarburants

I.2.1.1. Définitions

Les biocarburants sont des bioproduits majeurs du fait de la nécessité de transition énergétique et du volume de marché qu'ils pourraient représenter. On distingue deux types de biocarburants : les biocarburants conventionnels (ou de première génération), et les biocarburants avancés (ou de seconde génération). Les biocarburants sont dits de première génération lorsqu'ils sont produits avec une fraction comestible de la plante (sucre ou amidon pour le bioéthanol, et huiles végétales pour le biodiesel). Les biocarburants de deuxième génération sont produits avec la biomasse lignocellulosique, ce qui inclue les déchets agricoles, de scierie ou de sylviculture. Cela constitue leur principal atout face aux biocarburants conventionnels [13].

Les biocarburants de première génération font aujourd'hui face à une polémique quant à l'exploitation des terres agricoles. La plupart des biocarburants et autres produits biosourcés sont aujourd'hui produits dans des chaînes de production dédiées et non au sein de bioraffineries avec des coproductions de matière et d'énergie. De plus, ils mobilisent des ressources en compétition avec l'industrie alimentaire en changeant l'utilisation des sols directement ou indirectement. L'utilisation de la ressource lignocellulosique permet de réduire cette compétition pour les terres fertiles étant donné qu'elle peut provenir de terres non compatibles avec l'agriculture. Le fait d'utiliser la biomasse lignocellulosique permet également d'avoir un meilleur rendement à l'hectare et d'avoir accès à une ressource bon marché [10], [14], [15].

Une étude récente sur l'impact des biocarburants sur les sols et le climat a montré que le bilan carbone des biocarburants de première génération peut atteindre jusqu'à 3 fois celui des carburants fossiles [16]. Cette même étude fournit des résultats encourageants pour les biocarburants de deuxième

génération. Ces résultats doivent cependant être confirmés par des analyses sur des productions de biocarburant à l'échelle industrielle [14], [17]. La Figure I-5 montre la comparaison des émissions de CO₂ générées par différents types de biocarburants et par les carburants issus de ressources fossiles [16].

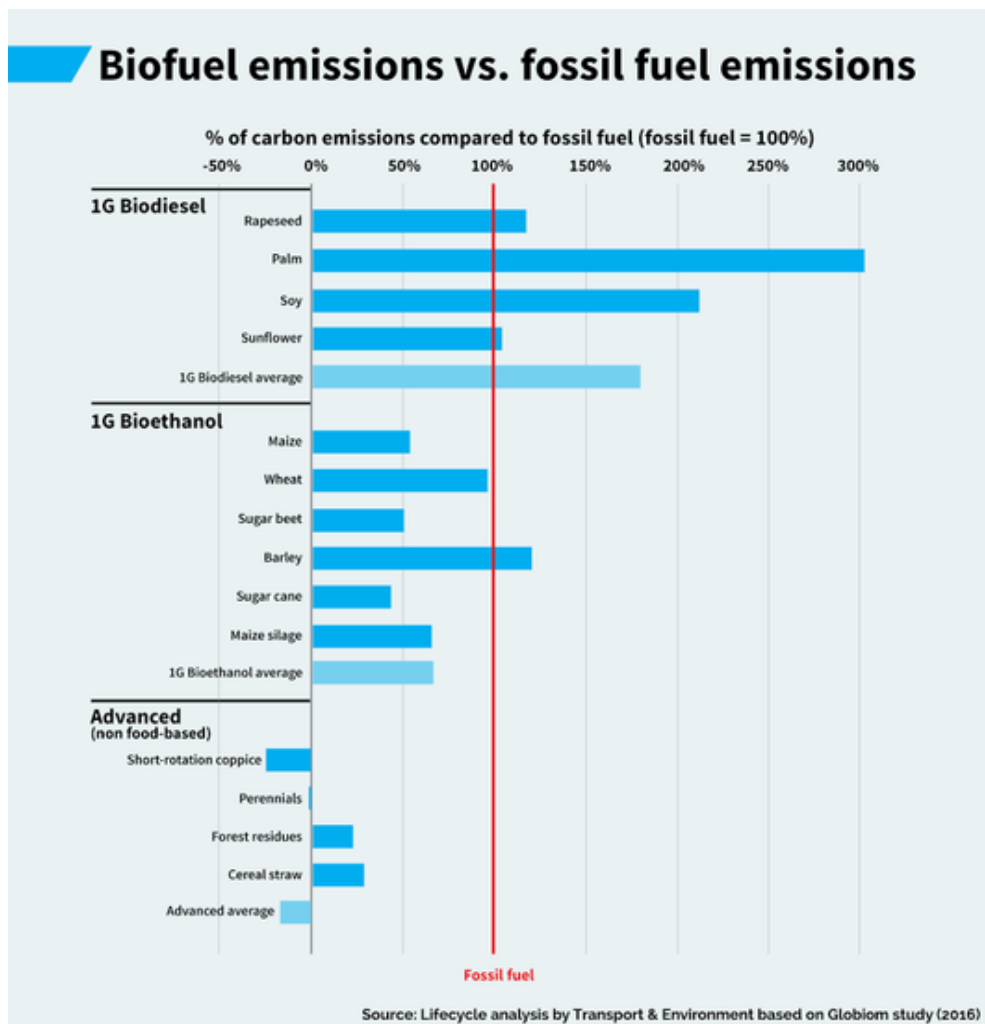


Figure I-5 : Comparaison des émissions de CO₂ entre différents types de biocarburants et les carburants issus de ressources fossiles [16]

I.2.1.2. Marché et perspectives

Les biocarburants de première génération sont déjà disponibles sur le marché depuis une vingtaine d'année (par exemple l'essence SP95-E10 contenant 10% volumique d'éthanol biosourcé). C'est un secteur arrivé à maturité et qui représentait en 2015 3,9% de la consommation mondiale d'énergie dans le secteur des transports routiers [18]. Si l'usage des biocarburants reste aussi limité au niveau mondial, c'est principalement lié à leur coût élevé, qui est lui-même fortement lié au faible rendement à l'hectare [19]. En ce sens, le développement des biocarburants de 2^{ème} génération constitue une amélioration étant donné que l'ensemble de la plante est utilisé.

Les biocarburants de seconde génération font leur entrée sur le marché depuis quelques années avec la mise en route d'unités de production d'éthanol lignocellulosique notamment en Finlande, au Canada et aux Etats-Unis. La production de biokérosène et biodiesel lignocellulosiques devrait voir le jour avec

des projets annoncés au Canada, en Chine, et dans les pays scandinaves. La France ne dispose pas encore d'unité industrielle de production de biocarburant de deuxième génération, mais plusieurs projets de développement de technologies sont en cours, notamment à travers les projets Futurol et BioTfuel [20], [21]. Selon l'Agence Internationale de l'Energie la production de biocarburants avancés devrait rester modeste à court terme, du fait de la nécessité de progrès technologiques [22].

I.2.2. Autres produits biosourcés

Les produits biosourcés peuvent avoir de nombreuses applications : pharmaceutique, cosmétique, nutriments, fertilisants, biomatériaux ou encore composés chimiques intermédiaires. La Figure I-6 représente les prix du marché en fonction du volume du marché pour différents types de bioproduits. Il est possible de produire à partir de la biomasse des produits à forte valeur ajoutée (LVHV pour Low Volume High Value) en plus des biocarburants qui sont des produits ayant une valeur ajoutée relativement faible (HVLV pour High Volume Low Value).

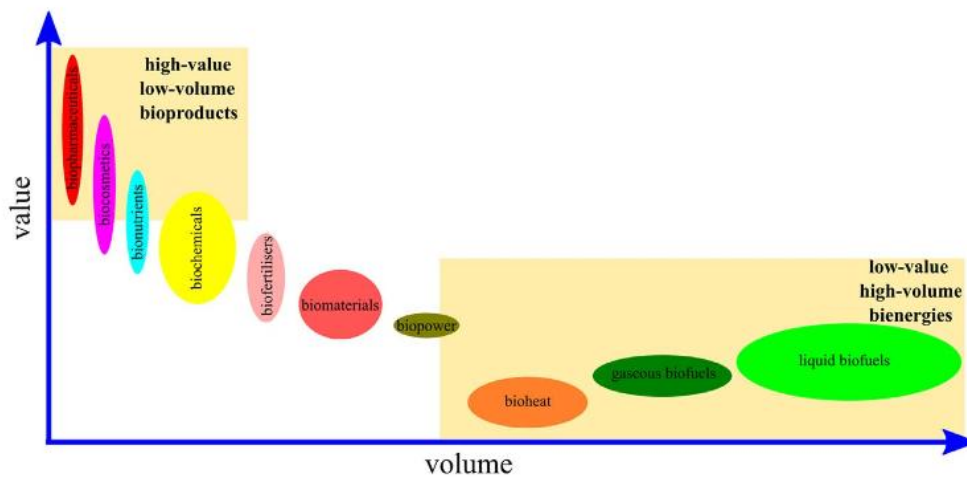


Figure I-6 : Représentation du prix du marché en fonction de la taille du marché pour les différents types de bioproduits [23]

Les produits chimiques biosourcés sont la classe la plus importante parmi ces produits. Cependant leur production reste limitée du fait du développement insuffisant des technologies de conversion et de séparation [24]. La plupart des produits chimiques utilisés dans l'industrie sont issus du pétrole, et la production durable de produits chimiques biosourcés nécessite une généralisation de leur utilisation dans l'industrie. En 2010, le département de l'environnement des Etats-Unis a identifié dix produits chimiques biosourcés présentant un intérêt particulier en matière de marché : l'acide succinique, les furanes, l'hydroxypropionique aldéhyde, le glycérol et ses dérivés, le sorbitol, le xylitol, l'acide lévulinique, les bio-hydrocarbures, l'acide lactique, et l'éthanol. Il est envisagé qu'à l'horizon 2050 ces composés représentent jusqu'à 38% de la production mondiale de produits chimiques [25].

Les produits chimiques pouvant être obtenus via le traitement de la biomasse sont soit des monomères, soit des produits dérivés de ceux-ci. L'objectif est d'arriver à produire des intermédiaires chimiques pouvant servir dans de nombreuses industries.

I.3. La biomasse lignocellulosique

La biomasse désigne la fraction biodégradable des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture (y compris les légumes et substances animales), de la sylviculture et des industries connexes, ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et municipaux. Cette étude porte sur la biomasse lignocellulosique. Ce sont typiquement des résidus agricoles ou forestiers qui constituent souvent la partie non fermentescible de la biomasse initiale. Elle est majoritairement composée de lignine, de cellulose et d'hémicellulose. Ces éléments peuvent être présents en quantités variables selon la variété considérée mais aussi selon sa zone géographique (ensoleillement, qualité du sol, etc.) [26].

Le Tableau I-1 donne les fourchettes de composition massique sur base sèche de la biomasse lignocellulosique, et la Figure I-7 donne une représentation de la structure de celle-ci et des 3 polymères la constituant. La cellulose est le composé majoritaire de la biomasse lignocellulosique et constitue le squelette de la paroi cellulaire, les hémicelluloses permettent la cohésion des polymères de cellulose, et la lignine permet de rigidifier la structure [26].

Tableau I-1 : Composition type de la biomasse lignocellulosique

Composés	Proportion massique
Cellulose	30 – 55 %
Hémicellulose	20 – 40 %
Lignine	15 – 35 %
Extractibles	0 – 10 %

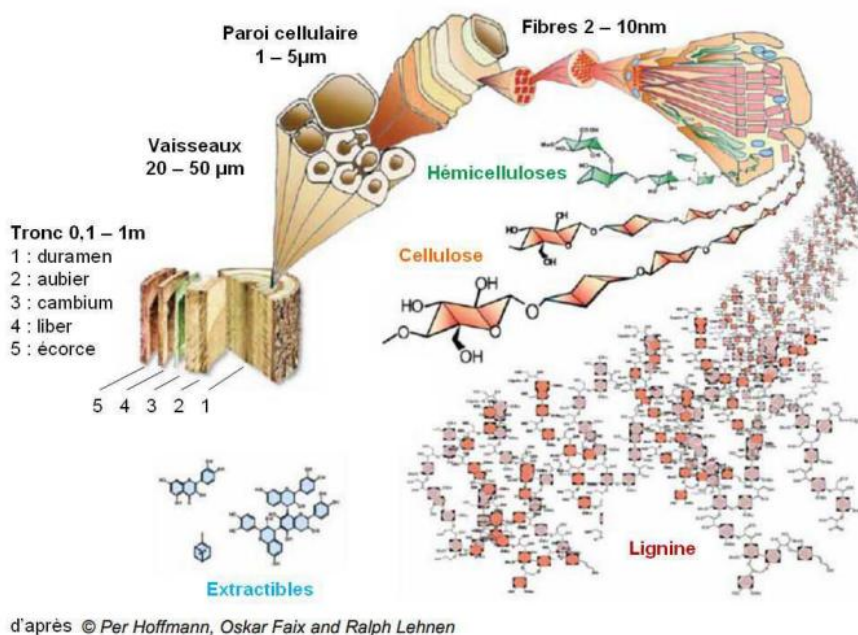


Figure I-7 : Composition de la biomasse lignocellulosique de l'échelle macroscopique à l'échelle moléculaire d'après P. Hoffmann, O. Faix et R. Lehen

- La cellulose est un homopolymère de D-glucoses, qui sont reliés entre eux par des liaisons glycosidiques avec un degré de polymérisation d'environ dix mille. Les chaînes de celluloses sont associées par des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires et s'assemblent pour former des fibres [26]. La Figure I-8 représente la formation de cellobiose (combinaison de deux molécules de D-glucoses), qui constitue la base de la cellulose.

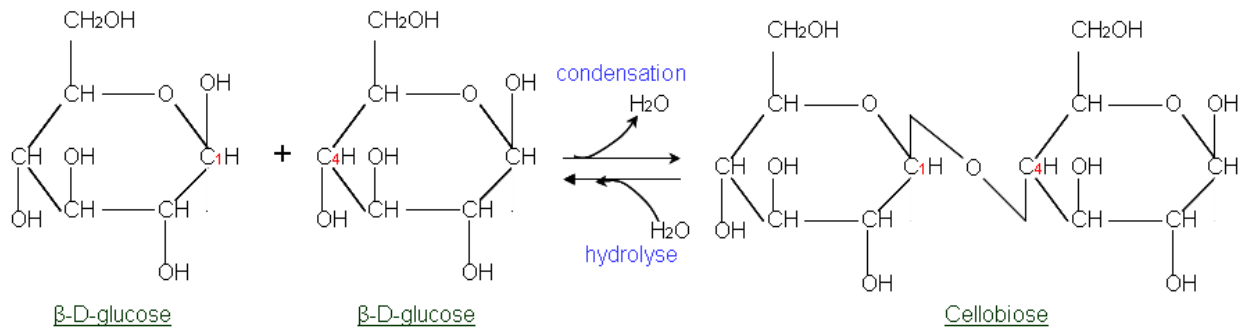


Figure I-8 : Formation du monomère de la cellulose : le cellobiose

- Les hémicelluloses sont des polymères ayant plusieurs monomères (xylose, glucose, mannose, acides uroniques, désoxy-hexoses...), avec un degré de polymérisation compris entre 50 et 200. Les hémicelluloses sont liées à la cellulose par des liaisons hydrogènes [26]. Les hémicelluloses sont associées aux fibrilles de cellulose, et ont un rôle de pontage entre ces dernières. La Figure I-9 présente les principaux monomères des hémicelluloses et la Figure I-10 présente un exemple de formule d'hémicellulose.

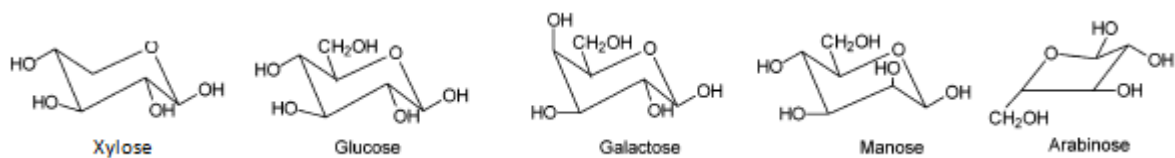


Figure I-9 : Principaux monomères des hémicelluloses

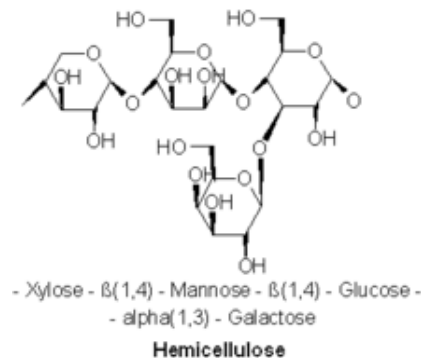


Figure I-10 : Formule chimique d'un exemple d'hémicellulose

- La lignine est un polymère à la structure tridimensionnelle complexe qui dépend fortement de la nature de la biomasse. Elle est principalement constituée de trois monolignols : l'alcool coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique (Figure I-11). La Figure I-12 représente des exemples de complexes ligneux. La lignine est liée aux hémicelluloses et à la cellulose par des liaisons éther et ester, et apporte de la rigidité à la biomasse lignocellulosique [26].

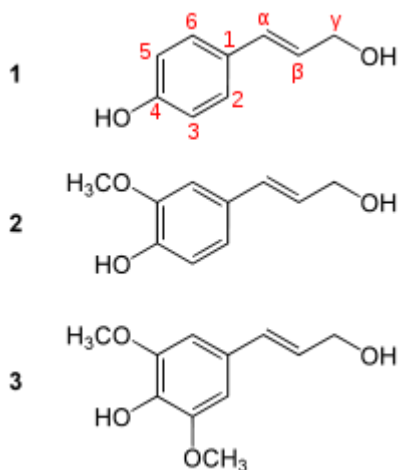


Figure I-11 : Formules des trois monolignols constituant la lignine 1- alcool paracoumarylique, 2- alcool coniférylique, 3- alcool sinapylique

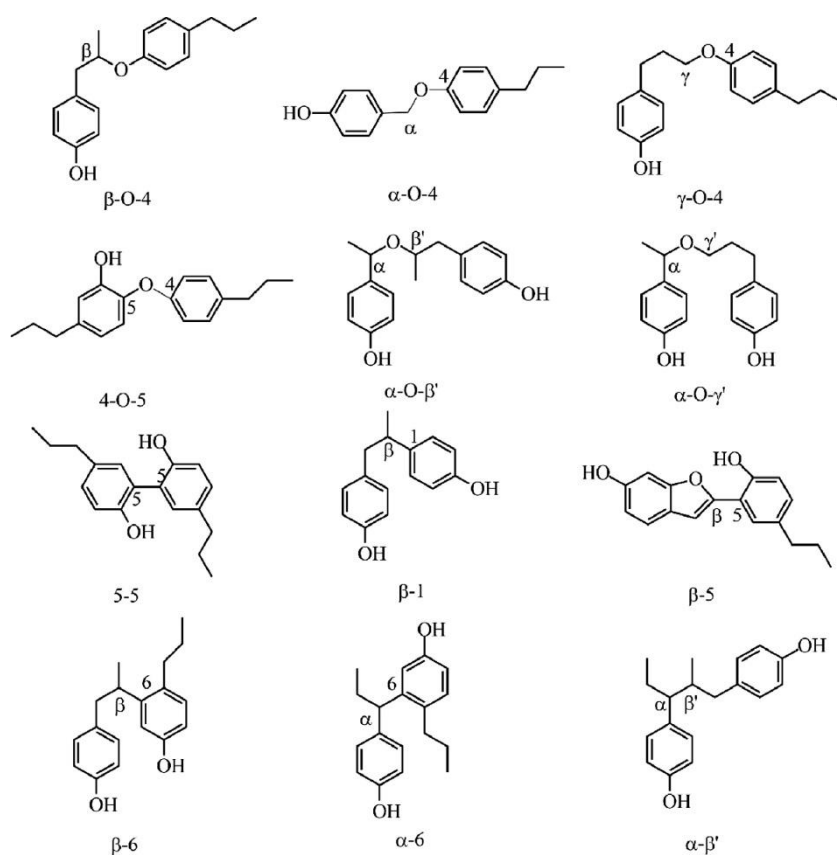


Figure I-12 : Quelques exemples de complexes moléculaires ligneux [27]

Les ressources en biomasse lignocellulosique sont constituées notamment de la biomasse produite par le déboisement (entretien de forêts), des résidus agricoles (pailles, bagasse...), des résidus forestiers issus de la sylviculture (déchets de scierie, branches, bûches...) et de cultures énergétiques dédiées (sorgho, miscanthus...). C'est donc une ressource qui n'est pas en compétition directe avec la production agricole alimentaire. La biomasse lignocellulosique est une ressource énergétique considérable. L'équivalent énergétique de la croissance naturelle de la biomasse correspond au double de la consommation énergétique mondiale [28], [29]. Il est difficile d'estimer à quel point cette ressource est accessible, mais elle paraît très certainement suffisante pour constituer une alternative crédible aux énergies fossiles, et pour jouer un rôle dans le mix énergétique. La valorisation de la biomasse lignocellulosique s'inscrit dans le cycle du carbone. Le CO₂ émis dans l'atmosphère est consommé par la biomasse végétale vivante. Par conséquent, l'utilisation énergétique de la biomasse lignocellulosique est neutre en carbone à partir du moment où elle n'est pas récoltée dans le cadre de déforestation, sans compter les émissions de GES liées à son traitement et au raffinage.

I.4. Les bioraffineries

I.4.1. Le concept de bioraffinerie

Le bioraffinage est la transformation durable de la biomasse en une gamme de produits commercialisables et en énergie [10]. Une bioraffinerie est un enchaînement d'opérations unitaires permettant de convertir la biomasse en divers produits, traditionnellement issus de ressources fossiles, et ayant de nombreuses applications industrielles : carburant, énergie, produits chimiques (pour l'agroalimentaire, la cosmétique, la pharmacie, la plasturgie...). C'est un concept analogue aux raffineries traditionnelles qui permettent de convertir le pétrole en différents types de carburants et coproduits.

Les bioraffineries répondent à la fois à des problématiques de changement climatique, d'indépendance énergétique et de développement rural. Le défi principal du développement de bioraffineries semble être la production efficace, durable et rentable de biocarburants, en considérant que la coproduction de matériaux et de produits chimiques peut constituer un avantage économique et environnemental [3]. La faisabilité économique de la production de biocarburants ou d'une autre bioénergie est un défi pour les bioraffineries car elles sont en compétition avec les productions issues de ressources fossiles bon marché, alors que les coûts des externalités sont encore rarement inclus dans les politiques actuelles. Par conséquent, la coproduction de bioproduits valorisables et de bioénergies a le potentiel d'améliorer la viabilité économique des bioraffineries. La production intégrée de bioénergie et de bioproduits peut être effectuée soit en couplant les usines de production de biocarburants actuelles avec de nouvelles bioindustries, soit en rénovant les unités de production de bioproduits avec de nouvelles technologies de production de biocarburants, ou encore en construisant de nouvelles installations intégrées. Cette perspective écologique et industrielle requiert :

- L'analyse de trois cycles agricoles et forestiers : le cycle du carbone (respiration, photosynthèse, décomposition organique), le cycle de l'eau (précipitations, évaporation, infiltration), et le cycle de l'azote (fixation, minéralisation, dénitrification) ;
- L'évaluation de performances des bioraffineries à l'échelle industrielle
- L'évaluation de l'impact environnemental, notamment grâce à des Analyse de Cycle de Vie (ACV) [10].

I.4.2. Voies de transformation de la biomasse

Un grand nombre de technologies peuvent être mises en jeu dans la conception de bioraffineries, concernant à la fois les procédés de dégradation de la biomasse, les procédés de séparation ainsi que les procédés de transformation des produits obtenus. La dépolymérisation de la biomasse peut se faire par voie biochimique (hydrolyse, méthanisation) ou par voie thermochimique (pyrolyse, gazéification, liquéfaction hydrothermale), il existe donc plusieurs types de bioraffineries pouvant produire différents types de carburants et produits chimiques. La Figure I-13 [29] montre les différentes voies de synthèse de biocarburant de deuxième génération.

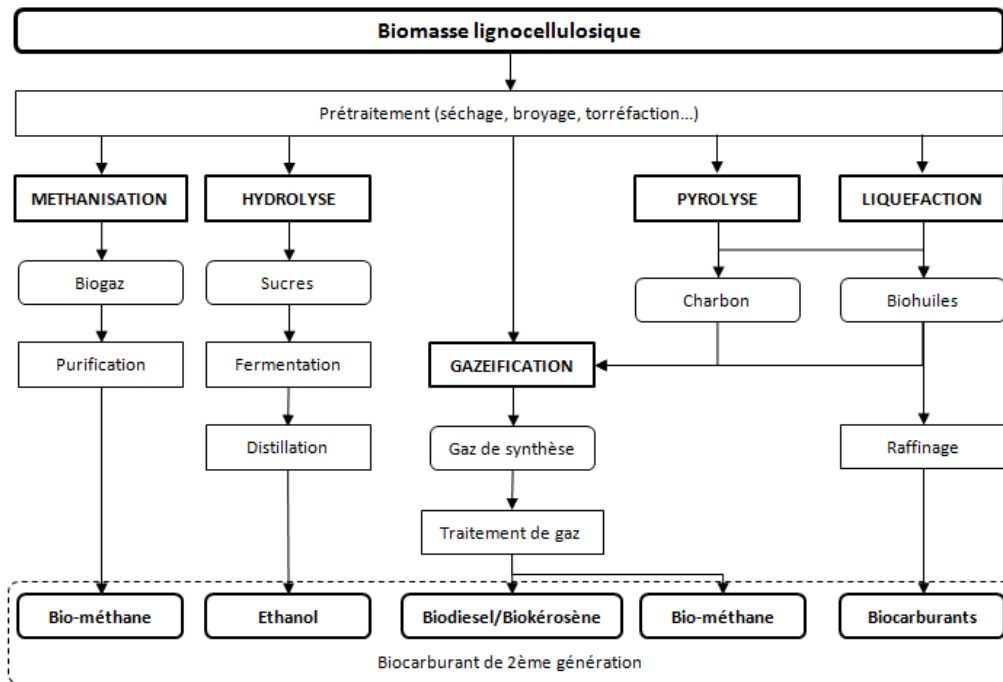


Figure I-13 : Différentes voies de synthèse de biocarburant de deuxième génération [29]

La méthanisation est un procédé biochimique permettant de convertir la biomasse en biogaz ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) et en résidu liquide appelé digestat. Ce procédé est basé sur la dégradation de la biomasse par des micro-organismes et des enzymes en milieu contrôlé et en absence d'oxygène. Le digestat peut en général être utilisé en tant qu'engrais après un traitement et ainsi se substituer à l'utilisation d'engrais chimiques industriels. Le biogaz peut soit être brûlé in-situ pour la production de chaleur et d'électricité, soit être séparé pour la production de bio-méthane. Le bio-méthane peut ensuite être injecté dans un réseau de gaz ou liquéfié pour être utilisé en tant que carburant. Le procédé de méthanisation est adapté à différents types de biomasse (humide/sèche, végétale/animale), mais de manière générale il n'est pas très performants pour les biomasses avec une forte teneur en lignine [30].

L'hydrolyse est une réaction chimique permettant la dépolymérisation de la cellulose et des hémicelluloses en sucres (glucose, pentose...). Sa mise en œuvre a pour objectif est de récupérer un maximum de sucres de la biomasse lignocellulosique et de les fermenter en éthanol. L'utilisation d'enzymes dans le procédé d'hydrolyse permet d'améliorer les rendements et de limiter la dégradation des sucres lors du procédé. La lignine peut être utilisée in-situ pour la production de chaleur et d'électricité, et de nouvelles voies de valorisation sont étudiées, notamment pour la production de composés phénoliques [31], [32].

La liquéfaction directe de biomasse lignocellulosique est un procédé de conversion thermique dans un milieu aqueux inerte sous critique (250 à 400°C, 10 à 30 MPa). Ce procédé est particulièrement adapté au traitement d'une biomasse humide. Il permet de produire une biohuile hydrophobe, une phase aqueuse contenant des composés organiques polaires, des gaz incondensables principalement composés de CO_2 et un résidu solide (char) [33].

La pyrolyse rapide est un procédé thermochimique entre 400 et 600°C, qui convertit la biomasse en absence d'oxygène en bio-huile en char et en gaz incondensables. La bio-huile représente jusqu'à 75%

de la production massive de la pyrolyse. C'est un liquide visqueux, acide et instable chimiquement, qui doit être traité avant de pouvoir être utilisé en tant que carburant. Les gaz incondensables (CO_2 , CO , CH_4 , H_2) peuvent parfois être brûlés in-situ afin de produire l'énergie nécessaire à la réaction de pyrolyse. Le char peut être traité pour être utilisé en charbon actif ou en engrais [34].

La gazéification est un procédé thermochimique permettant de convertir la biomasse lignocellulosique en gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$). La gazéification de la biomasse englobe une étape de pyrolyse de la biomasse sèche, suivie de la gazéification du résidu carboné et du reformage des vapeurs condensables et des gaz de pyrolyse. Cette réaction a lieu à haute température ($>800^\circ\text{C}$). Le gaz obtenu doit d'abord être purifié avant de pouvoir être utilisé. Il peut ensuite être brûlé pour produire de l'électricité et de la chaleur, il peut être transformé en chaîne carbonées linéaires par réaction Fischer-Tropsch, et enfin il peut être transformé en bio-méthane par méthanation du gaz de synthèse [35].

Le Tableau I-2 donne un aperçu du type de produit obtenu et des avantages et inconvénients de chaque type de bioraffinerie.

Tableau I-2 : Les différents types de bioraffinerie de 2^{ème} génération [29]

Type de dégradation	Produits obtenus	Avantages	Inconvénients
Méthanisation	Biogaz ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4$)	Simple à mettre en œuvre Efficace pour la production d'énergie in situ	Energie difficilement stockable Production peu diversifiée
Hydrolyse	Ethanol (par fermentation des sucres)	Basse température Energie stockable	Production peu diversifiée Lignine : pas de valorisation Enzymes complexes
Pyrolyse	Biohuile	Energie stockable Grande variété de produits à haute valeur ajoutée	Biohuiles : instable et complexe Char difficilement valorisable
Gazéification	Gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$)	Transformation en chaînes carbonées	Energivore
Liquéfaction	Biohuile	Basse température Produits de qualité	Utilisation de solvants et de catalyseurs Haute pression

I.4.3. Les bioraffineries utilisant la pyrolyse

L'étude menée lors de cette thèse se focalise sur les bioraffinerie utilisant la pyrolyse comme procédé de dégradation de la biomasse. Le rendement élevé en huile fait de la pyrolyse un procédé prometteur pour la production de biocarburants de 2^{ème} génération. Les huiles de pyrolyses sont des mélanges de plusieurs centaines de composés organiques oxygénés et qui contiennent entre 15 et 40% d'eau. Ce sont des mélanges visqueux, acides, et instables chimiquement et thermiquement. Elles peuvent être utilisées directement dans des chaudières pour la production de chaleur et d'électricité. Cependant, elles ne peuvent pas être utilisées directement dans un moteur sans être mélangées à du gasoil ou traitées à cause de leur acidité, à leur faible pouvoir calorifique, ainsi qu'à la présence de particules solides. Une étape de traitement des biohuiles est donc nécessaire pour leur utilisation en tant que

carburant, parmi les traitements l'hydrodésoxygénation (HDO) est plus particulièrement envisagée [34], [36]. Une étude plus approfondie du procédé de pyrolyse et de la composition des huiles de pyrolyse est présentée dans l'état de l'art du chapitre II.

D'autre part, la diversité des molécules présentes dans les huiles de pyrolyse en fait un réservoir à composés chimiques valorisables dans l'industrie. Il est donc possible d'extraire des molécules d'intérêt de l'huile de pyrolyse pour l'industrie chimique, et de produire du carburant avec une partie de celle-ci. La Figure I-14 représente un schéma de bioraffinerie de deuxième génération type utilisant la pyrolyse comme procédé de conversion de la biomasse [19].

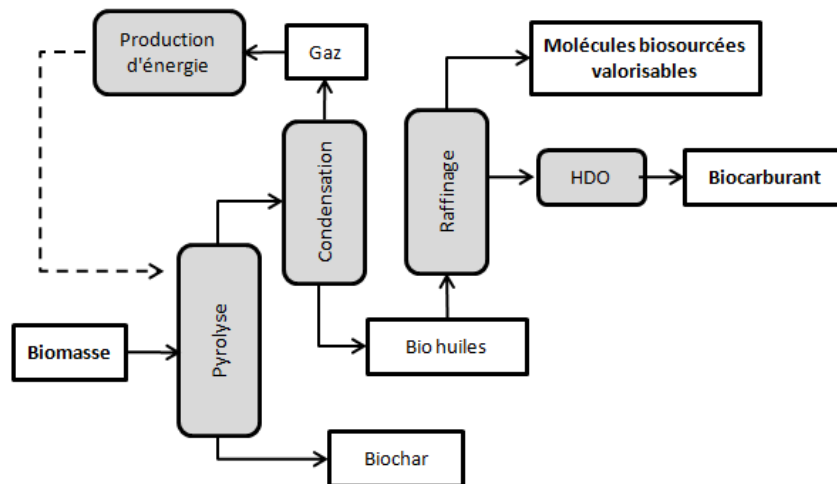


Figure I-14 : Schéma type d'une bioraffinerie de deuxième génération utilisant la pyrolyse comme procédé de conversion de la biomasse (HDO : Hydrodésoxygénation)

I.5. Positionnement et objectifs de l'étude

L'huile de pyrolyse a vocation à être fractionnée et transformée afin de produire à la fois du carburant et des molécules biosourcées valorisables. Son étude est particulièrement complexe du fait de sa composition chimique et de son instabilité. Les principales problématiques auxquelles sont confrontées les bioraffineries sont les suivantes :

- La rentabilité économique
- La valorisation du biochar au niveau énergétique ou en tant que fertilisant pour les sols
- La stabilité quantitative de l'approvisionnement (disponibilité de la ressource)
- La stabilité qualitative de l'approvisionnement (composition de la biomasse)
- La stabilité des débouchés économiques et de la commercialisation des produits

Les barrières scientifiques pouvant permettre d'atteindre la rentabilité économique sont multiples :

- Le traitement du biochar pour atteindre les caractéristiques requises pour être considéré comme un fertilisant commercialisable.
- L'optimisation de la pyrolyse (conditions de T et P ou utilisation de catalyseurs) pour favoriser la production de biohuile, ou même la production de familles de molécules,
- L'optimisation du procédé d'hydrodésoxygénation,
- L'étude de l'influence du prétraitement,
- Le choix des molécules d'intérêt à extraire et l'optimisation du procédé.

Beaucoup de projets de recherche sont entrepris actuellement pour répondre à ces problématiques, notamment sur la compréhension et l'optimisation du procédé de pyrolyse, sur le procédé d'hydrodésoxygénation et dans une moindre mesure sur le prétraitement de la biomasse. Cependant, il y a encore peu d'études dans les domaines de l'extraction de molécules de la biohuile [12]. Ainsi, la connaissance empirique sur la pyrolyse et la composition de la biohuile progresse rapidement alors que moins d'attention est portée sur la valorisation chimique de la biohuile et sur sa modélisation.

Une étude approfondie sur les aspects thermodynamiques des biohuiles et sur la conception de procédés d'extraction de molécules cibles présente donc un intérêt pour le développement du bioraffinage. La Figure I-15 reprend le schéma général d'une bioraffinerie utilisant la pyrolyse comme procédé de dégradation de la biomasse présenté en Figure I-14, avec la mise en évidence de la partie sur laquelle l'étude a porté.

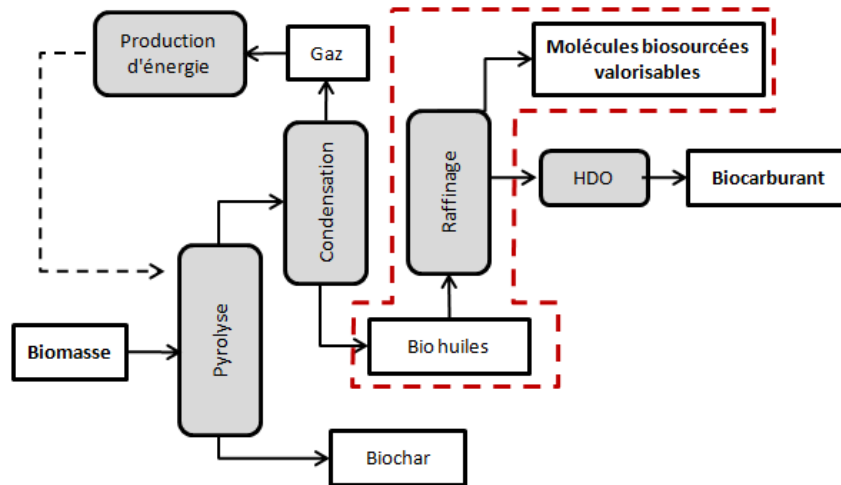


Figure I-15 : Mise en évidence de la frontière d'étude sur le schéma type d'une bioraffinerie utilisant la pyrolyse comme procédé de conversion de la biomasse

I.5.1. Objectifs

La conception de toute unité de séparation nécessite une connaissance des caractéristiques physico-chimiques des mélanges ainsi que leur modélisation thermodynamique quantitative. De manière générale, la conception de procédés de séparation s'effectue selon la méthodologie présentée par la Figure I-16 [37].



Figure I-16 : Processus de conception de procédé

Cette thèse a pour ambition de fournir les outils de bases pour la conception et pour l'étude de la faisabilité technico-économique de bioraffineries.

Les objectifs scientifiques sont les suivants :

- Développer un modèle d'étude du système biohuile
- Identifier les solvants d'extraction en fonction des molécules cibles et développer des modèles thermodynamiques adaptés (équilibres liquide-liquide et liquide-vapeur).
- Proposer des nouveaux schémas de séparation et les simuler sous Aspen Plus TM
- Comparer les procédés selon des critères liés à l'efficacité énergétique, consommation de solvant, pureté, taux de récupération, etc.

I.5.2. Méthodologie

La quantité et la qualité de la biohuile dépendent du type de biomasse et des conditions opératoires de pyrolyse. Cependant, les mêmes familles chimiques sont systématiquement présentes, ainsi que certains composés. Un mélange représentatif doit être développé afin de pouvoir prédire son comportement. L'idée générale est d'effectuer un travail théorique tout en développant une méthodologie que l'on pourra extrapoler à des compositions de biohuiles réelles.

Après avoir effectué une étude bibliographique sur les huiles de pyrolyse (composition des biohuiles, molécules cibles et procédés de séparation), l'objectif est de proposer, à l'aide d'un simulateur de procédés, un modèle de bioraffinerie. Concernant le développement des unités de séparation, une méthode de sélection de solvants a été développée et des expériences en laboratoire ont été effectuées. Les aspects de choix d'un modèle thermodynamique seront privilégiés (diagrammes de phases, grandeurs d'excès de mélange, gamma infini...). Leur détermination se fondera sur les données de la littérature si elles sont disponibles ou sur des expériences au sein du laboratoire dans le cas contraire. La méthode utilisée est résumée par la Figure I-17.

Dans un premier temps, le choix d'un mélange représentatif des huiles de pyrolyse devra être déterminé afin de pouvoir modéliser son comportement dans des procédés de séparations. Dans le deuxième chapitre, un état de l'art sur le procédé de pyrolyse et sur les biohuiles sera présenté et des explications sur le choix du mélange représentatif seront fournies. Dans le troisième chapitre un état de l'art sur les procédés de séparations appliquées aux huiles de pyrolyse sera présenté. Les schémas de séparation des biohuiles envisagés seront présentés et expliqués. Enfin, la méthode de screening de solvant développée, qui constitue une partie majeure de la thèse, sera présentée. Dans le quatrième chapitre, le travail expérimental réalisé sur les équilibres de phases entre les composés de la biohuile et les solvants sélectionnés sera présenté. Ce chapitre présentera les dispositifs expérimentaux de mesure d'équilibres de phases (équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide) ainsi que les résultats obtenus. Dans le cinquième chapitre, la modélisation thermodynamique des systèmes biohuile+solvant sera explicitée. Les modèles utilisés seront présentés et ainsi que leurs intérêts et leurs limites. Enfin, dans le sixième chapitre, les résultats des simulations des procédés sous Aspen PlusTM seront exposés et analysés. Une conclusion sur le travail effectuée sera finalement apportée ainsi que des perspectives concernant l'amélioration et la poursuite de celui-ci.

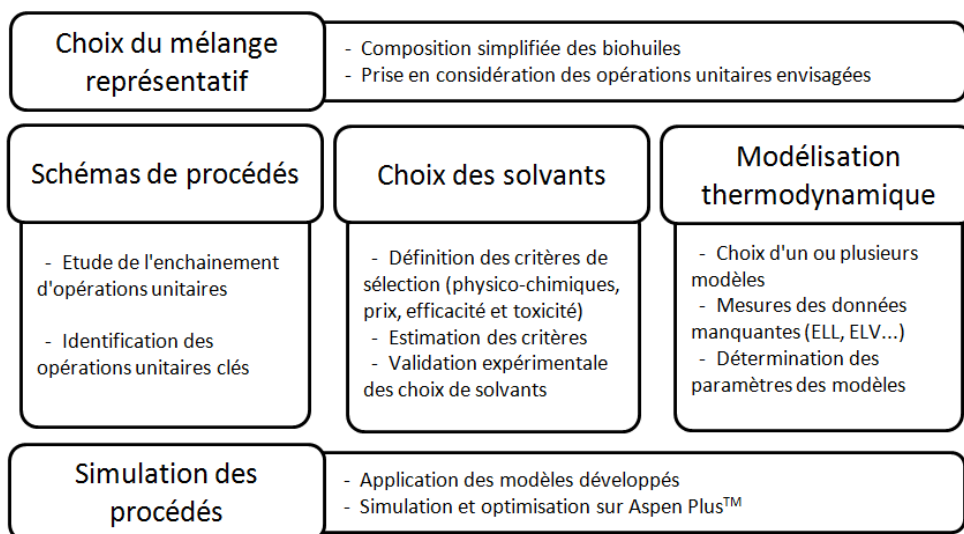


Figure I-17 : Méthodologie de travail

Références

- [1] UNEP, “Déclaration finale de la Conférence des Nations Unies sur l’environnement,” [www.unep.org](http://www.unep.org/Documents.Multilingual/Default.asp?DocumentID=97&ArticleID=1503&l=fr), 1972. [Online]. Available: <http://www.unep.org/Documents.Multilingual/Default.asp?DocumentID=97&ArticleID=1503&l=fr>.
- [2] GIEC, “Rapport du GIEC 2013 - Changements climatiques - les éléments scientifiques - Résumé à l’intention des décideurs, Résumé technique et Foire aux questions,” 5, 2013.
- [3] IPCC, “Summary for policymakers. In: Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Part A: Global and Sectoral Aspects. Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change,” Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2014.
- [4] Global B.P., “BP statistical review of world energy 2017,” 2017.
- [5] GIEC, “Climate Change 2014 - Synthesis Report - Summary for Policymakers,” 2014.
- [6] Conférence des Parties, *Adoption de l’Accord de Paris - Proposition du Président - Projet de décision CP.21*. 2015.
- [7] IEA, “World energy outlook,” International Energy Agency, Paris, 2007.
- [8] P. Nossin, “White biotechnology: replacing black gold?,” presented at the Fifth international conference on renewable resources and biorefineries., Ghent, Belgium, 2009.
- [9] R. Gicquel and M. Gicquel, *Introduction aux problèmes énergétiques globaux*, Presses des Mines. Paris, 2016.
- [10] F. Cherubini, “The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 51, no. 7, pp. 1412–1421, Jul. 2010.
- [11] A. Departe, “Marchés actuels des produits biosourcés et évolutions à horizons 2020 et 2030,” ADEME, synthèse publique, Apr. 2015.
- [12] F. Moisan and A. Chêne, “Soutenir le développement des produits biosourcés,” *ADEME - Lett. Strat.*, vol. 47, Mar. 2016.
- [13] F. Broust, P. Girard, and L. Van de Steene, “Biocarburants de 2nd génération,” *Techniques de l’ingénieur*, 10-Oct-2008.
- [14] A. Bolis, “Les biocarburants émettent plus de CO₂ que l’essence et le diesel,” *Le Monde.fr*, 28-Apr-2016.
- [15] B. Kamm, P. R. Gruber, and M. Kamm, “Biorefineries – Industrial Processes and Products,” in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, American Cancer Society, 2007.
- [16] GLOBIOM, “The land use change impact of biofuels consumed in the EU,” European Commission report BIENL13120, Aug. 2015.
- [17] E. D. Larson, “A review of life-cycle analysis studies on liquid biofuel systems for the transport sector,” *Energy Sustain. Dev.*, vol. 10, no. 2, pp. 109–126, Jun. 2006.
- [18] A. Bouter, “Tour d’horizon des filières biocarburants dans le monde,” IFPEN, panorama, 2014.
- [19] F. Broust, P. Girard, and L. Van de Steene, “Biocarburants de seconde génération et bioraffinerie,” *Innov. Innov. Technol.*, Feb. 2013.
- [20] D. Bacovsky, N. Ludwiczek, M. Ognissanto, and M. Wörgetter, “Status of advanced biofuels demonstration facilities in 2012,” *Rep. IEA Bioenergy Task 39*, vol. 39, pp. 1–209, Jan. 2013.
- [21] A. Bouter and D. Lorne, “Tableau de bord des biocarburants 2017,” IFPEN, Note de synthèse, Oct. 2017.
- [22] “IEA Bioenergy Annual Report 2016,” p. 126, Apr. 2017.
- [23] W. M. Budzianowski, “High-value low-volume bioproducts coupled to bioenergies with potential to enhance business development of sustainable biorefineries,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 70, pp. 793–804, Apr. 2017.
- [24] J. J. Bozell and G. R. Petersen, “Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s ‘Top 10’ revisited,” *Green Chem.*, vol. 12, no. 4, pp. 539–554, Apr. 2010.
- [25] M. Patel *et al.*, “Medium and Long-Term Opportunities and Risks of the Biotechnological Production of Bulk Chemicals from Renewable Resources—The BREW Project,” Jan. 2006.

- [26] D. Fengel and G. Wegener, *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. Walter de Gruyter, 1983.
- [27] S. Wang, G. Dai, Y. Haiping, and Z. Luo, "Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 62, pp. 33–86, Sep. 2017.
- [28] X. Deglise and A. Donnot, "Bois Energie," *Techniques de l'ingénieur*, LERMAB - Faculté des Sciences de Nancy, Technique de l'ingénieur BE 8535, 2008.
- [29] D. Ballerini, *Les Biocarburants : Etats des lieux, perspectives et enjeux du développement*. Editions TECHNIP, 2006.
- [30] C. Mao, Y. Feng, X. Wang, and G. Ren, "Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 45, pp. 540–555, May 2015.
- [31] M. J. O'Donohue, "La production de carburants à partir de biomasse lignocellulosique par voie biologique : état de l'art et perspectives," *Ol. Corps Gras Lipides*, vol. 15, no. 3, pp. 172–177, May 2008.
- [32] J. C. Ogier, J. P. Leygue, D. Ballerini, J. Pourquie, and L. Rigal, "Production d'éthanol a partir de biomasse lignocellulosique," *Oil Gas Sci. Technol.*, vol. 54, no. 1, pp. 67–94, Jan. 1999.
- [33] M. Deniel, "Etude de la production de bio-huile par liquéfaction hydrothermale de résidus agroalimentaires et de leurs molécules modèles," Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux, Toulouse, 2016.
- [34] A. V. Bridgwater, D. Meier, and D. Radlein, "An overview of fast pyrolysis of biomass," *Org. Geochem.*, vol. 30, no. 12, pp. 1479–1493, Dec. 1999.
- [35] G. Gauthier, "Synthèse de biocarburant de 2ème génération étude de la pyrolyse à haute température de bois centimétrique," Université de Toulouse, Toulouse, 2013.
- [36] A. Bridgwater, *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*. John Wiley & Sons, 2008.
- [37] J. Leppävuori and P. Koukkari, "BIOSCEN - Modeling Biorefinery Scenarios," VTT Technical Research Centre of Finland, Project reoport, 2012.

Chapitre II : LES HUILES DE PYROLYSE

Résumé

Ce chapitre a pour objectif d'étudier le mélange complexe qu'est l'huile de pyrolyse, et de proposer un mélange représentatif de celle-ci. Cette simplification permettra d'étudier les équilibres de phases au sein de la biohuile, qui sont essentiels à la conception de procédés de séparation. Dans un premier temps un état de l'art du procédé de pyrolyse a été réalisé. La pyrolyse de la biomasse est un procédé de craquage thermique en absence d'oxygène, qui produit du char, des huiles et des gaz incondensables. L'étude phénoménologique de la pyrolyse montre que les 3 principaux constituants de la biomasse lignocellulosique (cellulose, hémicellulose et lignine) se dégradent à des températures différentes en des composés différents dans la biohuile. Des exemples de procédés de pyrolyse sont également présentés. Dans une deuxième partie, une attention particulière est apportée aux huiles de pyrolyse. Les principales propriétés physicochimiques de celles-ci sont présentées, ainsi qu'une analyse de leurs compositions chimiques. Les principales voies potentielles de valorisation des huiles de pyrolyse sont également présentées. Si la complexité des huiles de pyrolyse constitue un frein quant à sa valorisation en tant que carburant, elle peut constituer un atout pour sa valorisation dans l'industrie chimique. Enfin, la méthodologie utilisée pour le choix du mélange représentatif est expliquée et le mélange est présenté. Un regroupement des composés par famille chimique a été choisi. Les molécules cibles du procédé d'extraction seront l'acétol et l'acide acétique. Le furfural, le phénol et le gaïacol seront des cibles secondaires du procédé d'extraction.

II.1. Etat de l'art sur la pyrolyse de biomasse

II.1.1. Phénoménologie de la pyrolyse

La pyrolyse est un procédé de craquage thermique des matières carbonées en absence d'oxygène. De manière générale, on parle de pyrolyse lorsque la température de chauffe atteint au minimum 300°C. La transformation de la biomasse par pyrolyse donne trois produits présents en trois phases :

- Solide : Le char est un solide dispersé principalement composées de carbone, avec également la présence d'oxygène, d'hydrogène et de composés inorganiques (N, S, Si, K, Fe, métaux lourds ...)
- Liquide : La biohuile est issue de la condensation des vapeurs et est constituée d'eau et de composés organiques oxygénés.
- Gaz : Les gaz incondensables sont majoritairement constitués de CO, CO₂, H₂ et CH₄.

L'étude phénoménologique de la pyrolyse montre que l'on peut distinguer deux étapes : la pyrolyse primaire et la pyrolyse secondaire. Lors de la pyrolyse primaire les polymères constituant la biomasse sont dépolymérisés sous l'effet de la chaleur pour donner 3 types de produits (solide, liquide et gazeux). Lors de la pyrolyse secondaire les produits de la pyrolyse primaire réagissent entre eux de manière homogène et hétérogène (le char agissant comme un catalyseur). Cette deuxième étape donne lieu à une variabilité importante des produits de pyrolyse. La Figure II-1 ci-dessous illustre la phénoménologie de la pyrolyse [1] :

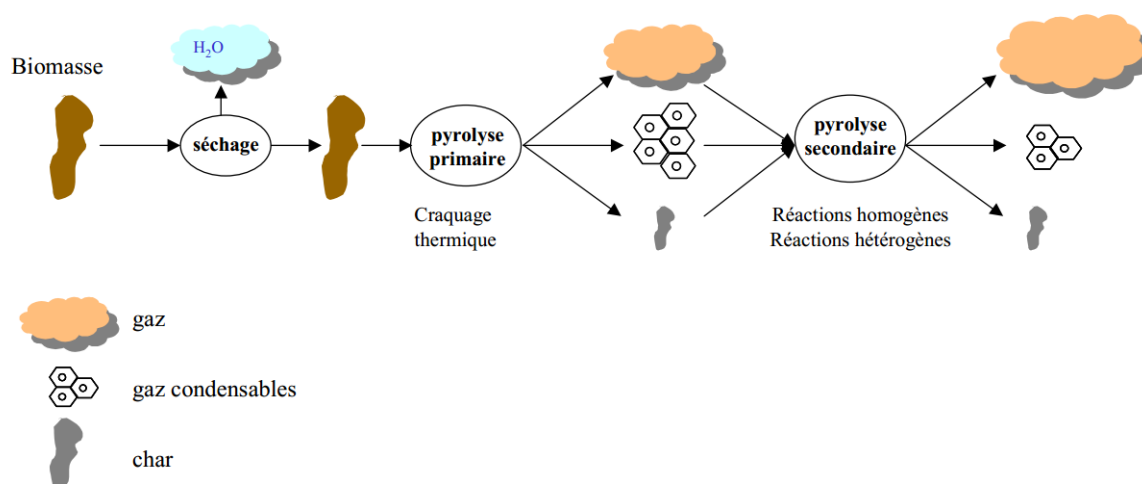


Figure II-1 : Phénoménologie de la pyrolyse [1]

Il est également important de noter que les trois constituants de la biomasse (cellulose, hémicellulose et lignine) ne se dégradent pas de la même manière. En fonction du constituant, les températures de réactions sont différentes, ainsi que les produits de pyrolyse. L'hémicellulose se décompose de manière rapide entre 200 et 300°C, la cellulose se décompose également rapidement mais à des températures plus élevées (entre 300 et 400°C), et la lignine se décompose graduellement entre 100 et 500°C [2]–[4]. La Figure II-2 illustre ce phénomène de réaction différée des constituants de la biomasse lignocellulosique [5].

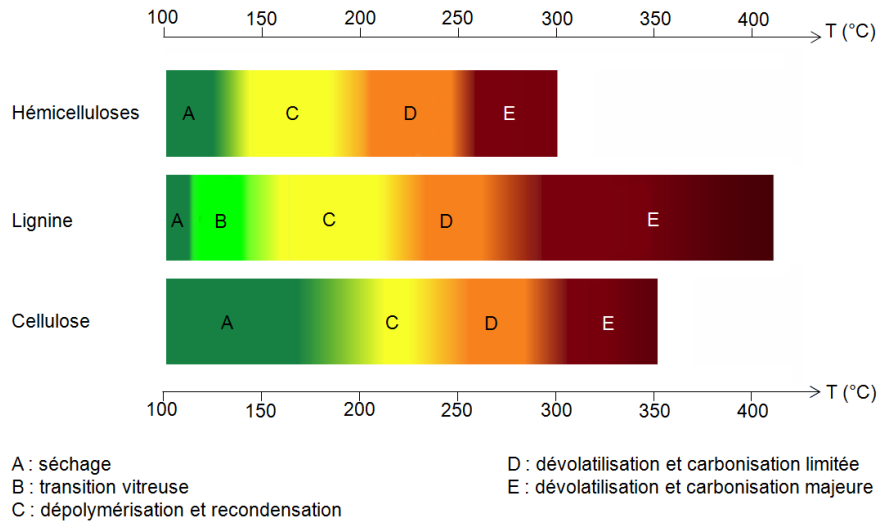


Figure II-2 : Température de réaction des constituants de la biomasse lors de la pyrolyse [5]

La dégradation thermique de la cellulose fait intervenir des réactions de dépolymérisation (coupure des liaisons entre les monomères de D-glucose) et de fragmentations comme la décarboxylation (perte d'une molécule de CO_2), de décarbonylation (perte d'une molécule de CO) ou de déshydratation (perte d'une molécule d' H_2O) [6]. Les sucres subissent ensuite des dégradations secondaires produisant des molécules oxygénées de plus petite taille [7]. La Figure II-3 résume les chemins réactionnels de la dégradation de la cellulose par pyrolyse. Les hémicelluloses suivent des mécanismes de dégradation similaires à ceux de la cellulose, cependant les composés issus de la pyrolyse d'hémicelluloses sont sensiblement différents [8].

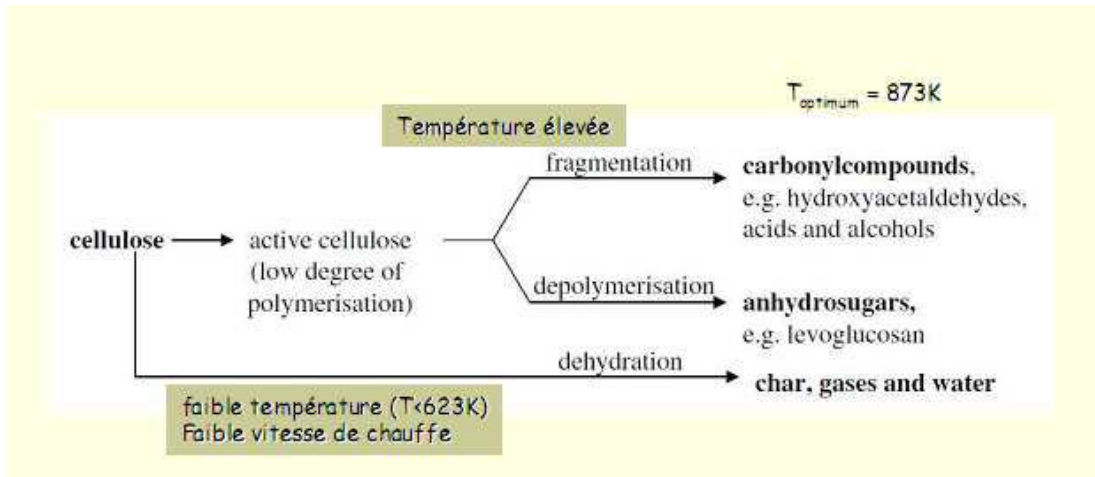


Figure II-3 : Chemins réactionnels de la dégradation de cellulose par pyrolyse [8]

La structure de la lignine étant plus complexe que celles de la cellulose et des hémicelluloses, les mécanismes de dégradation sont plus hypothétiques. Les dégradations primaires et secondaires de la lignine donne principalement des composé phénoliques [9]. La Figure II-4 présente les mécanismes de dégradation de la lignine proposés par Nonier et al. [10]. Le Tableau II-1 recense les principaux composés issus de la pyrolyse de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine.

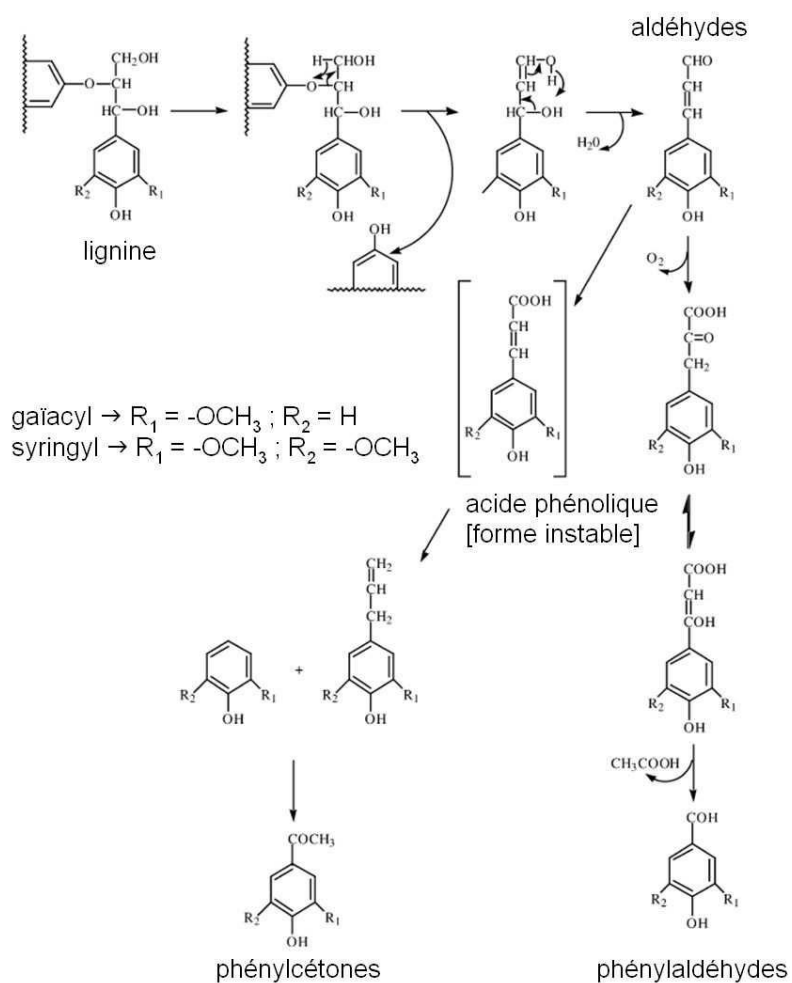


Figure II-4 : Chemins réactionnels de la dégradation de lignine par pyrolyse [10]

Tableau II-1 : Produits de pyrolyse en fonction des constituants de la biomasse [5]

Constituant de la biomasse (température de dégradation)	Produits de pyrolyse
Hémicellulose (150 – 300 °C)	<u>Acide acétique</u> <u>Furfural</u> Furane, furanone, méthanol, C1-C4 oxygénés (formaldéhyde, hydroxyacétaldéhyde, acétone, acétol...), anhydrosugars...
Cellulose (200 – 400°C)	<u>Levogluconan</u> <u>Hydroxyacétaldéhyde</u> 1,6 anhydro-β-D-glucofuranose, furfural, hydroxyméthylfurfural, furane, C1-C4 oxygénés (méthanol, formaldéhyde, acide formique, acétone, acétol, lactones...)
Lignine (100 – 500°C)	<u>Phénols</u> <u>Gaïacols</u> <u>Syringol</u> Aromatiques oxygénés, furfural, acide acétique, C1-C4 oxygénés (formaldéhyde, acide formique, acétone, acétol, lactones...)

II.1.2. Influence des paramètres du procédé de pyrolyse

La quantité et la composition des produits de pyrolyse varient en fonction de la matière première et des conditions opératoires, notamment la température, la vitesse de chauffe. La Figure II-5 ci-dessous représente de manière qualitative l'influence de la température et de la vitesse de chauffe de pyrolyse sur la production de gaz, d'huile et de char.

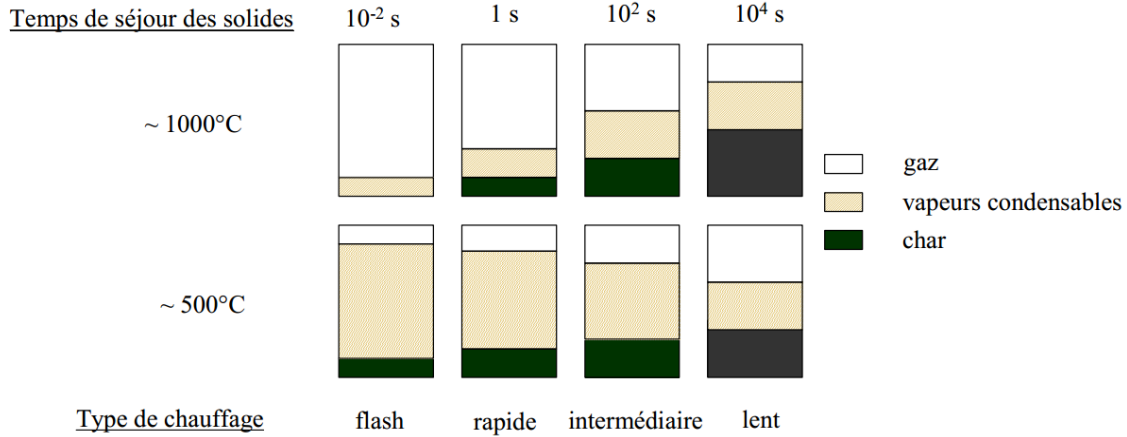


Figure II-5 : Répartition massique des produits de pyrolyse en fonction de la température et de la vitesse de chauffe de la pyrolyse [11]

La pyrolyse à basse température favorise la production de vapeurs condensables alors que la pyrolyse à haute température favorise la production de gaz incondensables. De manière générale, plus la vitesse de chauffe augmente, plus la production de char diminue. Dans le cadre de notre étude, la pyrolyse flash autour de 500°C est à privilégier, afin de maximiser la production de biohuile. Un temps de séjour faible a également pour avantage de limiter les réactions de pyrolyse secondaire et donc d'avoir une production plus stable. Les études les plus récentes et utilisant les technologies les plus avancées arrivent à une production d'environ 75% de biohuiles [12].

II.1.2.1. Température

Pour la production de biohuile avec la pyrolyse à basse température, il existe un optimum de température qui peut varier entre 400 et 550°C en fonction du type de biomasse considéré et de sa granulométrie [12]. La température a un effet sur les réactions de pyrolyse primaires et secondaires. L'augmentation de température favorise la production de vapeur condensables et de gaz lors de la pyrolyse primaire, et diminue la quantité de char produit. Lors de la pyrolyse secondaire l'augmentation de température favorise le craquage des vapeurs condensables et donc la formation de gaz [13], [14]. La Figure II-6 représente la variation de la quantité des produits de pyrolyse en fonction de la température pour du miscanthus avec une granulométrie de 0,7 mm dans un réacteur de pyrolyse flash à lit fluidisé [15].

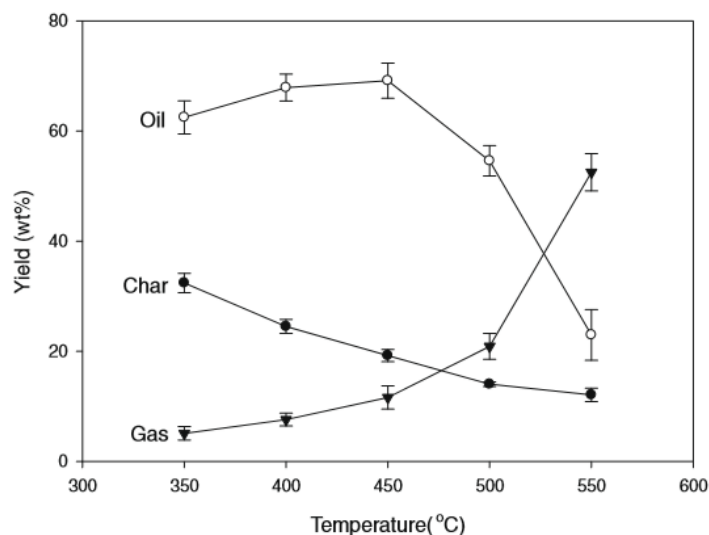


Figure II-6 : Variation du rendement massique des produits de pyrolyse en fonction de la température [15]

II.1.2.2. La vitesse de chauffage et le temps de séjour des vapeurs

Plus la vitesse de chauffe augmente plus la production en biohuile est importante et plus les productions de char et de gaz incondensables diminuent. Cela est principalement dû au fait que les réactions de pyrolyse secondaires sont limitées. Une vitesse de chauffe élevée entraîne une formation rapide de vapeur condensable et une augmentation rapide de la pression à l'intérieur de la particule qui permet l'expulsion des vapeurs produites. Un temps de séjour des vapeurs faible limite également les réactions de pyrolyse secondaires en phase vapeur dans le réacteur. La Figure II-7 montre l'évolution du rendement en gaz, huile et char en fonction du débit de gaz vecteur. Il existe un optimum de temps de séjour car il est nécessaire que celui-ci soit suffisant pour que la réaction de pyrolyse primaire ait lieu, mais qu'il soit suffisamment court pour limiter les réactions de pyrolyse secondaires.

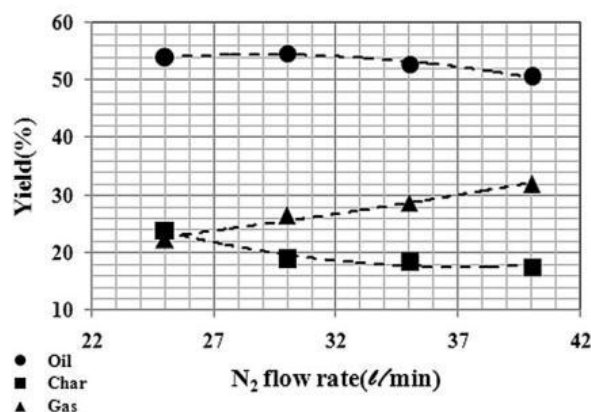


Figure II-7 : Variation du rendement massique des produits de pyrolyse en fonction du débit de gaz vecteur [16]

II.1.2.3. Taille des particules

La granulométrie des particules de biomasse est également un paramètre qui influence la vitesse des réactions et les proportions des produits de pyrolyse. Plus les particules sont grosses, plus la vitesse de

réaction à l'intérieur est lente et plus la production de char est favorisée. La Figure II-8 représente le rendement massique des produits de pyrolyse en fonction de la taille des particules pour une expérience de pyrolyse réalisée sur du Miscanthus à 450°C [15].

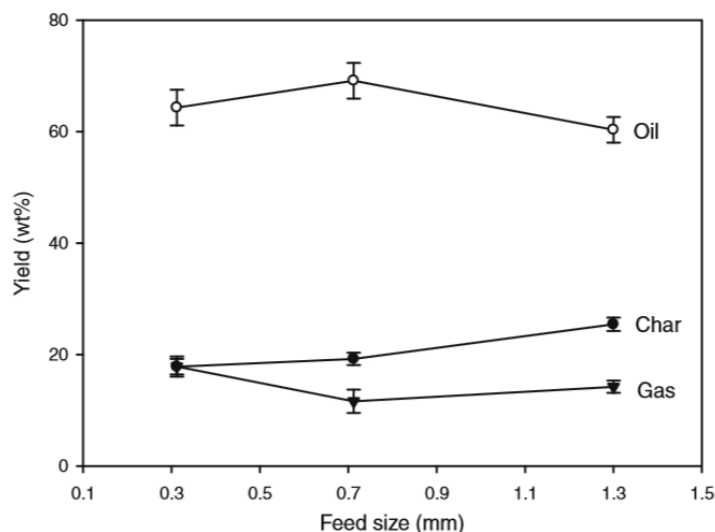


Figure II-8 : Variation du rendement massique des produits de pyrolyse en fonction de la granulométrie de la biomasse [15]

II.1.3. Les procédés de pyrolyse rapide industrielle

Afin de maximiser la production de biohuiles les réactions de pyrolyse secondaires doivent être limitées. Pour cela, le char doit être séparé rapidement pour limiter les réactions hétérogènes char-vapeurs condensables, et les vapeurs doivent être condensées rapidement pour limiter les réactions homogènes. Le temps de séjour des vapeurs doit ainsi être limité à quelques secondes [17].

Il existe plusieurs types de réacteurs qui se différencient notamment par le vecteur de chaleur transmise à la biomasse. On distingue les procédés de pyrolyse avec caloporteur comme par exemple le lit fluidisé, le lit fluidisé circulant ou le cône rotatif, et les procédés sans caloporteur comme le réacteur à flux entraîné (chaleur apportée par oxydation partielle de la biomasse) et le réacteur cyclone (chauffage par les parois). Quel que soit le type de réacteur de pyrolyse utilisé la biomasse doit subir un prétraitement de séchage et de broyage. Le coût de ces étapes de prétraitement peut être particulièrement élevé et dépend principalement de l'humidité initiale de la biomasse et de la granulométrie nécessaire dans le réacteur du pyrolyse. En sortie de réacteur une étape de séparation des vapeurs et du char est nécessaire. Une étape de condensation des vapeurs est généralement mise en place pour récupérer la biohuile. Trois types de procédés sont présentés à titre d'exemple.

II.1.3.1. Réacteur à lit fluidisé

Le réacteur à lit fluidisé contient des particules solides inertes (du sable par exemple) maintenues en suspension grâce à un débit de gaz vecteur inerte. La biomasse séchée et broyée est introduite en bas du réacteur et est également mise en suspension. Le chauffage de la biomasse est assuré par conduction avec les particules en suspension. Le char et les vapeurs sont entraînés par le gaz vecteur vers le haut du réacteur. Le lit fluidisé permet un transfert de chaleur très efficace et une vitesse de chauffe de la biomasse élevée. C'est une technologie bien maîtrisée et qui est relativement facile à mettre en œuvre.

à l'échelle industrielle. La Figure II-9 représente un dispositif type de lit fluidisé avec la récupération du char grâce à un cyclone, un condenseur pour la collecte de l'huile et un recyclage partiel des gaz incondensables en tant que gaz vecteur. Plusieurs dizaines d'installations pilotes existent déjà et quelques unités industrielles sont en service comme par exemple celle de l'entreprise Dynamotive au Canada, avec une capacité de 8000 kg/h [12].

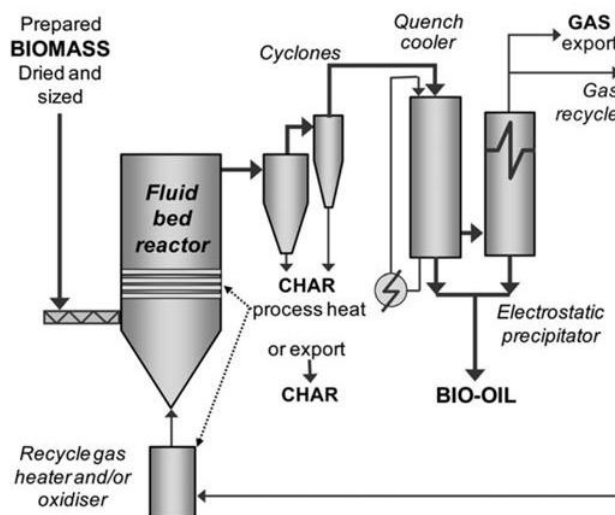


Figure II-9 : Schéma type d'un procédé de pyrolyse à lit fluidisé [12]

II.1.3.2. Réacteur à lit fluidisé circulant

Le réacteur à lit fluidisé circulant est similaire au réacteur à lit fluidisé présenté précédemment. Le débit de gaz vecteur étant plus élevé, il entraîne une partie des particules solides qui constituent le lit. La Figure II-10 représente un dispositif type de lit fluidisé circulant. Les particules solides du lit sont récupérées à l'aide d'un cyclone avec le char. Ce mélange est ensuite introduit dans une chambre de combustion où le char est brûlé afin de chauffer les particules du lit qui sont ensuite réinjectées en bas de colonne. La séparation des biohuiles et du gaz incondensable se fait de la même manière que pour le réacteur à lit fluidisé. L'avantage de ce procédé est qu'il est possible d'atteindre des vitesses de chauffe encore plus élevées qu'avec le lit fluidisé. L'inconvénient est qu'il est nécessaire d'introduire une biomasse avec une granulométrie plus fine (de l'ordre de 2 à 5 mm), ce qui représente un coût de prétraitement supplémentaire. De plus, le temps de séjour de la biomasse est parfois trop faible pour que la réaction de pyrolyse ait lieu. Parmi les installations en service on peut notamment citer le pilote du VTT Technical Research Centre en Finlande, industrialisé par Fortum et Valmet, ainsi que les installations de l'entreprise Ensyn au Canada ayant une capacité de 4000 kg/h [12].

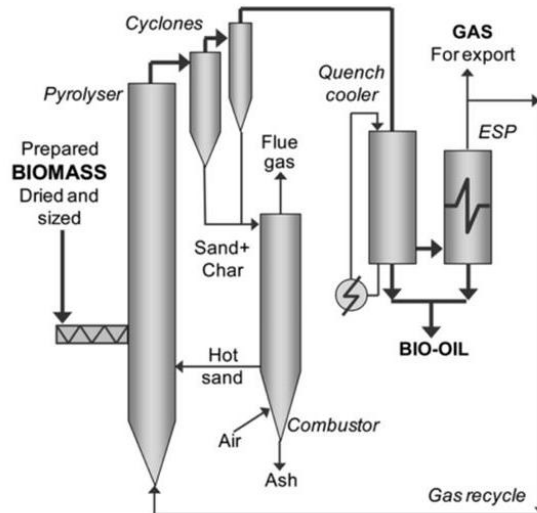


Figure II-10 : Schéma type d'un procédé de pyrolyse à lit fluidisé circulant [12]

II.1.3.3. Réacteur à cône rotatif

Le réacteur à cône rotatif est une technologie relativement récente (fin des années 90) inventée à l'université de Twente aux Pays-Bas. La Figure II-11 est le schéma de principe de ce procédé. Un lit de sable chaud est transporté par centrifugation vers les parois du cône. La biomasse est introduite en haut du cône et l'effet centrifuge permet son mélange avec les particules de sable. Le sable refroidi ainsi que le char sont récupérés en bas du cône. De manière analogue au procédé à lit fluidisé circulant, ils sont introduits dans une chambre de combustion et le sable chaud est réinjecté dans le réacteur. Les vapeurs de pyrolyse sont soutirées en haut du cône et sont condensées. L'entreprise BTG a développé une unité industrielle basée sur ce procédé pouvant traiter 2000 kg/h de biomasse.

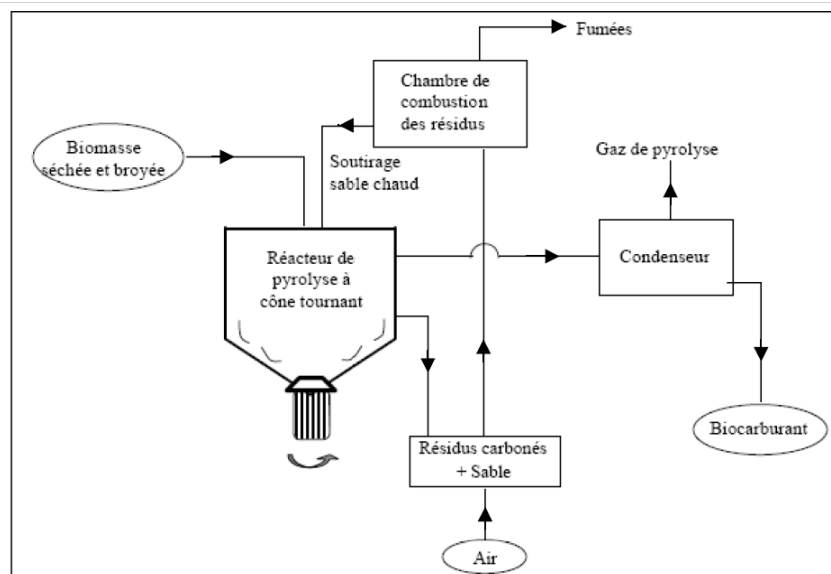


Figure II-11 : Schéma de principe du procédé de pyrolyse à cône rotatif développé par BTG [18]

II.2.Etat de l'art sur les huiles de pyrolyse

II.2.1. Propriétés physicochimiques

La composition des huiles de pyrolyse dépend fortement du type de biomasse ainsi que des conditions opératoires de pyrolyse (température, vitesse de chauffe, granulométrie). Cependant, de manière générale, l'huile de pyrolyse est un mélange complexe de plusieurs centaines de composés oxygénés. Ses principales caractéristiques sont détaillées dans le Tableau II-2.

Tableau II-2 : Caractéristiques de la biohuile [2], [12]

Propriété	Caractéristiques
Apparence	Sombre, brunâtre avec des teintes rouges ou vertes (selon le type de biomasse et les conditions opératoires), odeur très forte Visqueux
Composition élémentaire	C : 50 – 60% ; O : 33 – 42% ; H : 5 – 8% ; N : 0 – 0,1%
Miscibilité	Teneur en eau : 15 – 50% massique De l'eau peut être ajoutée avant l'apparition de deux phases Non soluble dans l'eau Miscible dans des solvants polaires (méthanol, acétone...) Totalelement immiscible dans des solvants dérivés du pétrole.
Masse volumique	~ 1,2 kg/L (essence légères ~ 0,85)
pH	2,5 – 4
Viscosité	25 – 1000 cSt (à 40°C)
PCI	16 – 18 MJ/kg
Distillation	Ne peut pas être complètement vaporisée Réactions rapides à partir de 100°C, avec formation de résidus solides (instabilité thermique)
Vieillessement de l'huile	Composition dépendante du temps à cause de nombreuses réactions entre les constituants (instabilité chimique) Augmentation de la viscosité, diminution de la volatilité, séparation de phases, dépôts de goudrons
Toxicité	Peu toxique pour l'homme Toxicité négligeable pour l'environnement

II.2.2. Composition chimique

D'un point de vue chimique, la biohuile est un mélange contenant de l'eau, des acides carboxyliques, des cétones, des aldéhydes, des phénols, des gaïacols, des furanes, d'hydroxyaldéhydes, de sucres et de lignine pyrolytique. La composition des biohuiles est variable mais certains composés sont présents dans la majorité des cas. La Figure II-12 présente une liste des composés organiques oxygénés majoritaires des huiles de pyrolyse [19]–[21].

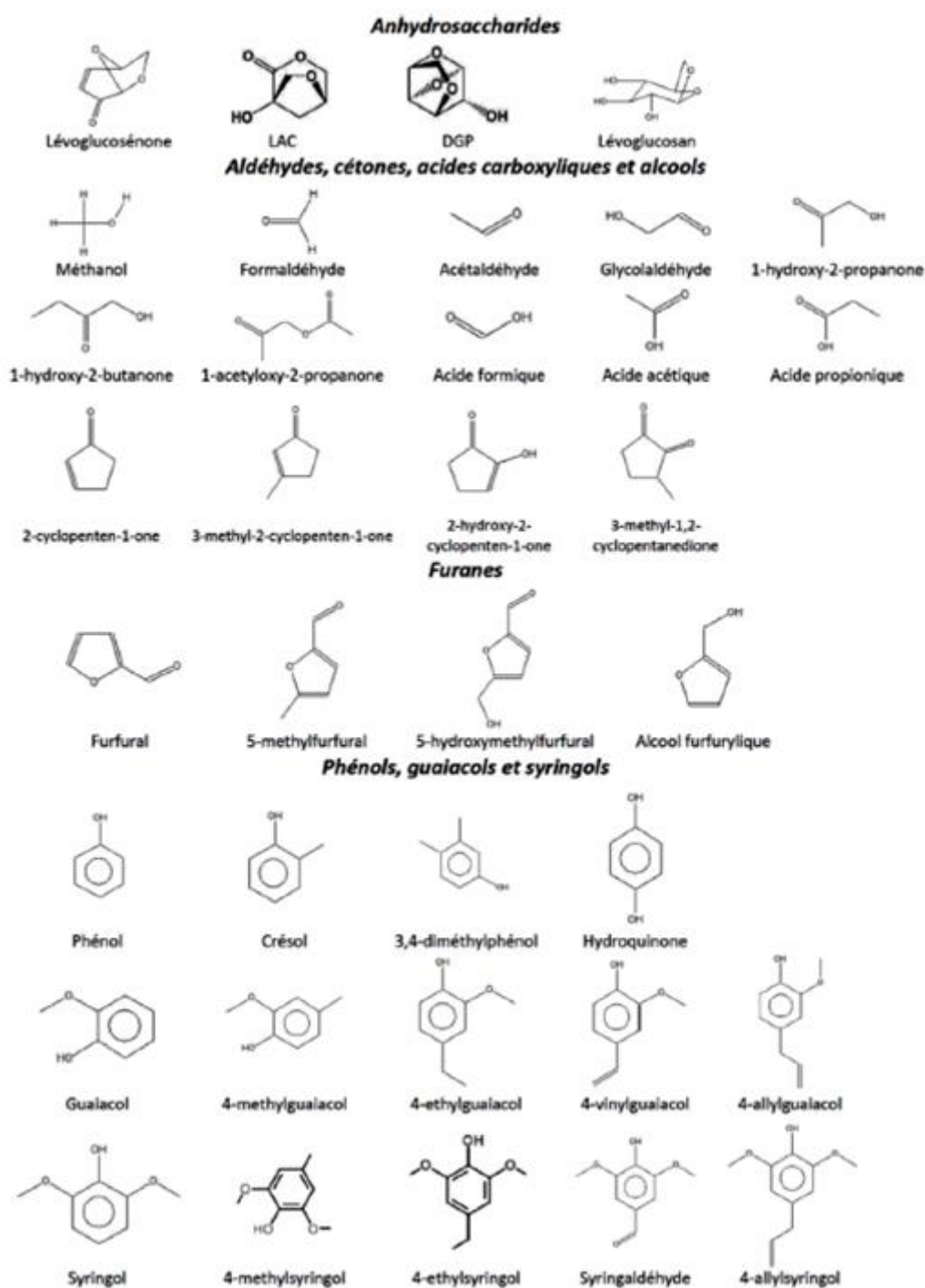


Figure II-12 : Composés majoritaires de l'huile de pyrolyse

En plus de l'eau et des composés présentés dans la Figure II-12, les biohuiles contiennent des oligomères d'anhydrosaccharides et d'aromatiques oxygénés provenant de la décomposition incomplète de la cellulose et de la lignine. Ces molécules constituent la lignine pyrolytique [22]–[24]. La Figure II-13 donne deux exemples de molécules constituant la lignine pyrolytique.

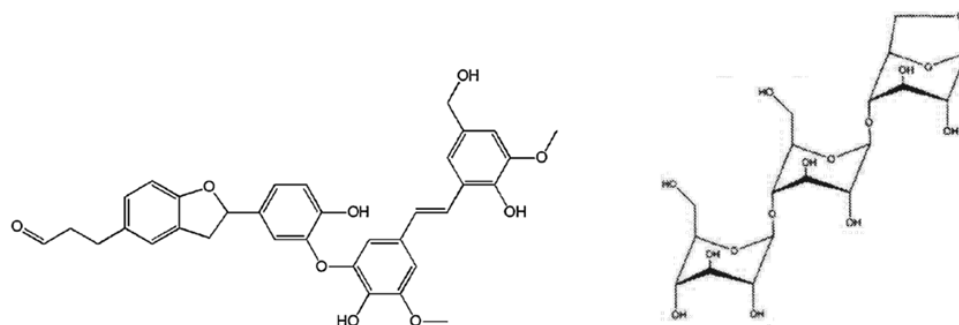


Figure II-13 : A gauche : exemple d'oligomère d'aromatiques provenant de la décomposition de la lignine ; A droite : exemple d'oligomère de levoglucosan provenant de la décomposition de la cellulose

La Figure II-14 donne les compositions minimale et maximale des différentes familles chimiques présentes dans la biohuile. On remarque une grande différence entre les minima et les maxima. Cela montre que d'une biohuile à une autre la composition peut être très différente, en fonction du type de biomasse, du type de procédé et des conditions opératoires. Les sucres et la lignine pyrolytique sont des composés très peu volatils, instables thermiquement et entraînant des productions de coke. Ce sont donc des éléments particulièrement néfastes pour la conception de procédés et une attention particulière doit y être apportée.

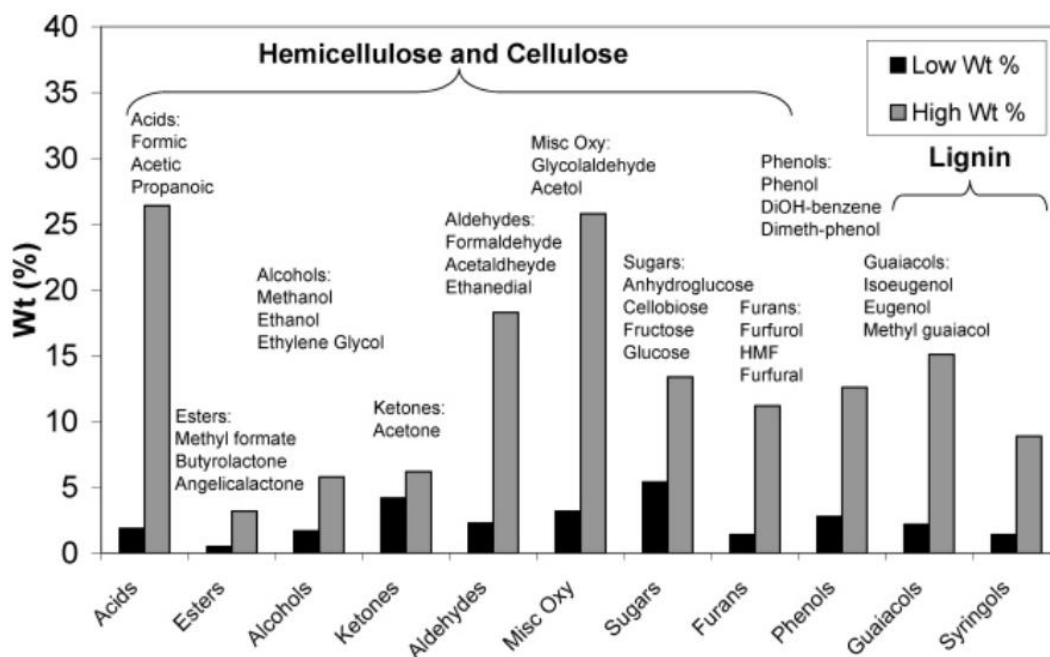


Figure II-14 : Proportion maximale et minimale des familles chimiques dans la biohuile [25]

II.2.3. Valorisation de la biohuile

Les huiles de pyrolyse rapide sont actuellement utilisées en tant que carburant liquide. Elles peuvent être utilisées dans des chaudières ou des moteurs dédiés, cependant leurs caractéristiques ne permettent pas leur utilisation dans les mêmes moteurs que les carburants issus du pétrole. Leur pouvoir calorifique est environ deux fois inférieur à celui du pétrole à cause de leur forte teneur en eau et en oxygène, leur corrosivité est importante due à la présence d'acides, et leur viscosité élevée est également un frein à leur utilisation [17]. Il est donc nécessaire de traiter les huiles de pyrolyse afin de les utiliser en tant que carburant.

L'hydrodésoxygénation (HDO) est un procédé catalytique qui permet de désoxygéner les molécules des biohuiles sous forte pression d'hydrogène ($P=140$ bars, et $T=400^{\circ}\text{C}$). C'est un procédé qui a été particulièrement étudié car il fonctionne de manière analogue à l'hydrodésulfurisation dans l'industrie pétrolière. L'inconvénient de ce procédé est qu'il est particulièrement coûteux, à la fois en énergie et en hydrogène [26].

Le craquage catalytique consiste en des réactions de désoxygénation des huiles de pyrolyse sur un catalyseur à pression atmosphérique, entre 300 et 600°C , et sans utilisation d'hydrogène. Le craquage catalytique peut intervenir soit en sortie du réacteur de pyrolyse, soit directement dans le réacteur en mélangeant le catalyseur avec les particules du lit fluidisé. Le coût du craquage catalytique est bien moins élevé que celui de l'HDO mais les rendements de désoxygénation sont inférieurs [27].

La Figure II-15 représente le rapport atomique H/C en fonction de son rapport O/C pour des huiles de pyrolyse brutes, traitées par craquage catalytique et traitées par HDO. La composition élémentaire et la densité énergétique des huiles traitées par HDO sont similaires à celles des carburants issus de ressources fossiles. A noter que ces deux traitements des biohuiles peuvent être utilisés de manière complémentaire, c'est-à-dire qu'il est envisageable de réaliser un procédé d'HDO sur des biohuiles catalytiques [28].

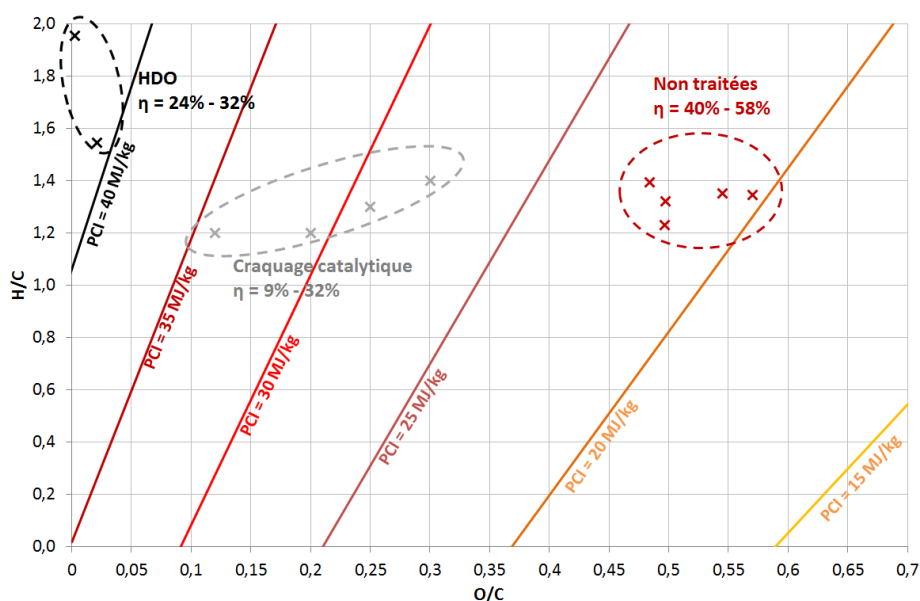


Figure II-15 : Répartition des fractions organiques de bio-huiles non traitées, obtenues par craquage catalytique et par HDO sur un diagramme de Van Krevelen. « η » représente les rendements «fraction organique liquide désoxygénée/biomasse» ou «fraction organique liquide /biomasse» [28]

D'autres types de valorisations des biohuiles pour leur utilisation en tant que carburants existent mais elles sont moins étudiées. On peut citer par exemple la gazéification des biohuiles pour la production de gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$), le réformage de la phase aqueuse de la biohuile pour la production d'hydrogène, l'estérification de la biohuile pour réduire son acidité sa réactivité et sa teneur en eau, ou encore le mélange des biohuiles à des solvants polaires pouvant également être utilisés comme carburant comme par exemple le méthanol [12].

Les huiles de pyrolyse sont également considérées comme un réservoir de produits chimiques valorisable dans l'industrie. En effet, si leur complexité est un frein pour leur utilisation en tant que carburant, elle peut constituer un atout quant à leur valorisation dans l'industrie chimique. Un certain nombre de molécules présentes dans la biohuile ont une forte valeur ajoutée, et leur valorisation pourrait constituer un avantage économique non négligeable dans la conception de bioraffinerie. Encore peu d'études sont disponibles sur cette thématique mais on constate un intérêt grandissant [5], [8], [29]–[31].

En conclusion, l'objectif de valorisation des huiles de pyrolyse est d'en extraire les composés chimiques valorisables et de traiter le reste de l'huile pour pouvoir l'utiliser en tant que carburant.

II.3.Mélange représentatif de l'huile de pyrolyse

II.3.1. Méthode

Comme nous l'avons vu dans l'état de l'art, l'huile de pyrolyse est un mélange particulièrement complexe, de plusieurs centaines de composés organiques oxygénés. La prédiction du comportement d'un tel mélange n'est envisageable qu'en considérant un mélange « modèle » représentant la biohuile. L'objectif est de choisir un mélange qui puisse être modélisé et qui soit représentatif de la biohuile sur des propriétés préalablement définies.

Les huiles de pyrolyse ont une composition variable en fonction des conditions opératoires et du type de biomasse considérée. Ce travail ne s'inscrit pas dans le cadre du développement d'une bioraffinerie en particulier du fait de l'absence de partenariat industrielle pour la thèse. Par conséquent, n'ayant pas accès à des compositions de biohuile industrielle, l'idée est d'effectuer un travail théorique sur une composition de biohuile « moyenne ». Afin de définir le mélange représentatif de la biohuile nous nous sommes fondés sur des données de la littérature. Les compositions d'huiles de pyrolyse produites ont été sélectionnées dans des conditions similaires: température entre 450 et 500°C, temps de séjour des gaz inférieur à 2 secondes, granulométrie de la biomasse entrante comprise entre 0,5 et 1,5 millimètre [32]–[37]. La composition de chacune de ces huiles a été estimée par GC-MS (chromatographie en phase gazeuse avec spectrométrie de masse) et une composition moyenne a été calculée. Les données de composition des biohuiles considérées sont disponibles en Annexe B.

L'objectif est ensuite de déterminer un mélange représentatif de la biohuile, en particulier au niveau des équilibres de phases, qui sont un aspect déterminant de la conception de procédés pour l'extraction de molécules d'intérêt. Cette étape est cruciale pour la suite car l'ensemble de l'étude va se fonder sur le mélange représentatif choisi. La notion de « représentativité d'un mélange » nécessite d'être précisée. L'idée est de désigner une molécule comme représentante d'un groupe de molécules ayant le même comportement (volatilité, fonction chimique, taille de molécule...) que celle-ci face aux opérations qu'elles vont subir (distillation, extraction, adsorption...). Il faut donc regrouper les molécules en fonction de leur comportement dans le procédé mis en œuvre. La difficulté réside dans la variabilité du critère de sélectivité selon le procédé de séparation utilisé. Trois exemples sont donnés ci-dessous :

- Dans un procédé de distillation, la volatilité relative est le critère déterminant pour la séparation des différentes molécules. Il faudra regrouper entre elles les molécules ayant des températures d'ébullition similaires.
- Dans un procédé d'extraction liquide-liquide, les différences de tailles et d'interactions chimiques entre les couples soluté/diluant et soluté/solvant sont les critères déterminants pour la sélectivité de la séparation. Il faudra donc regrouper les molécules de la même famille chimique.
- Dans un procédé membranaire, la taille et la forme des molécules sont les critères déterminants pour la séparation.

Il est nécessaire de bien définir les limites de validité du mélange représentatif, et celui-ci doit être déterminé conjointement avec le type de séparation envisagée. Dans la suite de l'étude l'extraction par solvant sera le procédé privilégié. Ce choix est détaillé dans le Chapitre III (III.2 Schémas de séparation). La sélectivité des procédés de séparation se fera donc en fonction de la famille chimique

des composés. La composition de la biohuile a été analysée dans ce sens, et la Figure II-16 représente la composition moyenne des biohuiles considérées par familles chimiques. A partir de cette composition, un mélange représentatif a été défini en considérant pour chacune des familles le composé majoritaire. Cette démarche est analogue à l'étude des procédés de séparation dans l'industrie pétrolière [38].

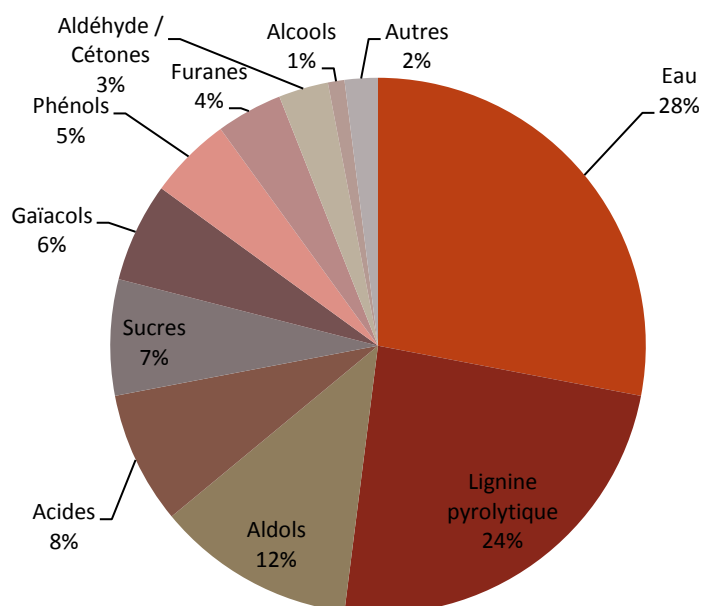


Figure II-16 : Composition moyenne des biohuiles considérées par famille chimique

II.3.2. Molécules cibles

Le mélange représentatif doit également contenir les molécules cibles que l'on souhaite extraire de la biohuile. Les molécules d'intérêt doivent tenir compte de plusieurs critères :

- Disponibilité dans les biohuiles : les molécules doivent être présentes en quantité suffisante dans les huiles de pyrolyse,
- Volume du marché : la commercialisation des molécules considérées doit être possible de manière pérenne,
- Prix du marché : la valorisation des molécules doit présenter un avantage économique,

Les molécules cibles sélectionnées sont recensées dans le Tableau II-3.

Tableau II-3 : Molécules cibles

Molécule	Proportion dans la biohuile	Prix du marché (€/kg)
Acide acétique	2 - 10%	0,69 [39]
Acétol	2 - 7%	187 [40]
Furfural	0,5 - 2,5%	1,84 [41]
Phénol	0,5 - 2%	1,47 [39]
Gaïacol	0,5 - 2%	1,3 [39]

II.3.2.1. Le phénol et le gaïacol

Le phénol et le gaïacol ont un prix relativement élevé et sont systématiquement présents dans les biohuiles. Le phénol est notamment utilisé dans l'industrie pharmaceutique pour la production de composés actifs comme par exemple l'aspirine. Il est également utilisé en plasturgie soit pour la production de résines, soit pour la production de bisphénol A, et ses propriétés antioxydantes en font un bon intermédiaire pour la production de produits cosmétiques. Le gaïacol est surtout utilisé comme intermédiaire chimique dans les industries pharmaceutiques et cosmétiques, comme par exemple pour la conception d'antiseptiques ou de stéroïdes. Il est également utilisé dans l'industrie alimentaire notamment pour ses propriétés antioxydantes, mais également comme arôme. C'est également un intermédiaire de la vanilline, qui est un composé utilisé en pharmaceutique et comme arôme et colorant dans l'industrie agroalimentaire [42]–[44].

Les quantités de phénol et de gaïacol sont relativement faibles, cependant l'avantage des produits phénoliques est qu'ils sont valorisables en mélange pour la production de résines [45]. Ces composés sont considérés comme des molécules cibles, soit de manière individuelle soit en mélange.

II.3.2.2. L'acide acétique

L'acide acétique est une molécule très utilisée dans l'industrie qui possède de nombreuses applications. Il est notamment utilisé pour la production d'acétates et pour la synthèse de produits cosmétiques et pharmaceutique. Il est également utilisé en tant que produit alimentaire (vinaigres) et qu'additif.

II.3.2.3. Le furfural

Le furfural est un intermédiaire chimique utilisé notamment pour la production de résines, d'additifs alimentaires, de colles, et de produits pharmaceutiques. Il est également utilisé comme solvant dans l'industrie pétrolière. L'inconvénient de la production de furfural par pyrolyse est d'une part qu'il est présent en faible quantité, et d'autre part, qu'il existe déjà des procédés de production de furfural biosourcé performants [41], [46]. Cependant, c'est un produit avec une forte valeur ajoutée et un volume de marché relativement important. Il a donc été considéré comme molécule cible du procédé de bioraffinage.

II.3.2.4. L'acétol

L'acétol est un produit encore peu utilisé en industrie et avec un volume de marché relativement faible. Il est notamment utilisé comme agent brunissant dans l'industrie agroalimentaire ou l'industrie textile, comme arôme, et comme agent autobronzant dans en cosmétique. Il peut également être utilisé comme intermédiaire chimique, notamment pour la production de propylène glycol. Le prix du marché de l'acétol est extrêmement élevé, de plus c'est un composé qui est systématiquement présent dans les huiles de pyrolyse et en quantité relativement importante [40].

II.3.3. Les cas particuliers des sucres et de la lignine pyrolytique

La lignine pyrolytique ne fait pas partie des composés cibles du procédé d'extraction. C'est un mélange de composés lourds de composition inconnue. La lignine pyrolytique est considérée comme instable thermiquement et comme principale responsable de la viscosité élevée des biohuiles [22].

Les sucres présents dans les huiles de pyrolyse ne font pas partie non plus des composés cibles du procédé d'extraction. Ce sont des composés lourds, avec une température d'ébullition supérieure à 300°C et instables thermiquement. Ils sont notamment responsables de la formation de coke dans les procédés de séparation thermiques [12].

Ces deux familles de composés ne sont pas désirables dans le procédé d'extraction de molécules d'intérêt, de part leurs propriétés indésirables. En sortie du réacteur de pyrolyse, deux types de procédés sont généralement envisagés pour réaliser un premier fractionnement de la biomasse : la condensation étagée et le lavage à l'eau [30], [47]. Dans ces deux cas les sucres et la lignine pyrolytique se retrouvent dans la phase ayant vocation à être transformée en carburant et non dans la phase où les molécules cibles doivent être extraites. Ces procédés sont étudiés plus en détail dans le chapitre III (III.2 Schémas de séparation). Le mélange représentatif n'inclut donc pas ces deux familles de composés.

II.3.4. Mélange représentatif

Dans le cadre de cette étude, l'acide acétique et l'acétol seront retenus comme principaux constituants cibles. Le furfural, le phénol et le gaïacol seront considérés comme des molécules cibles secondaires. La répartition des différentes familles chimiques et la composition du mélange modèle sont présentés dans la Figure II-17. Les proportions massiques des compositions des huiles de pyrolyse ont été considérées pour l'élaboration du mélange représentatif. Ce choix peut être discuté et les proportions molaires peuvent également être considérées. L'utilisation des proportions massique est plus cohérente d'un point de vue industriel, cependant, pour l'étude thermodynamique des équilibres de phases l'utilisation des proportions molaires est plus judicieuse.

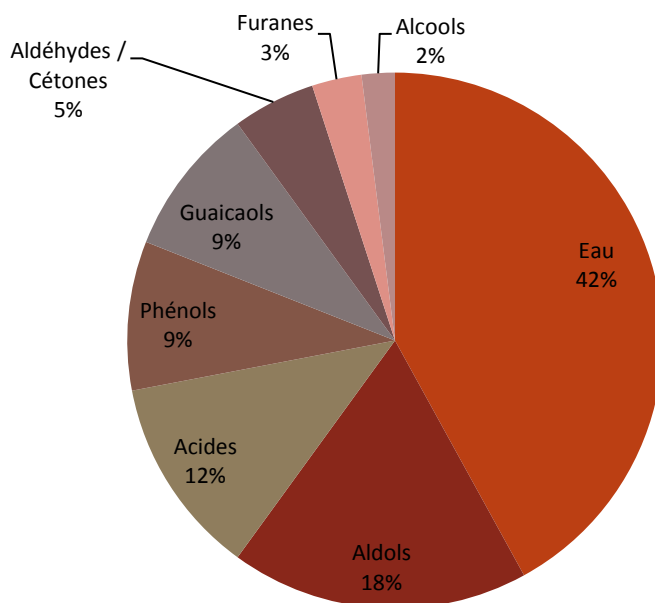


Figure II-17 : Composition du mélange représentatif de la biohuile par famille chimique

Le mélange modèle doit comporter au moins un représentant de chaque famille identifiée, ainsi que l'ensemble des composés cibles retenus. La Tableau II-4 donne la composition massique de ce mélange.

Tableau II-4 : Composition du mélange modèle

Nom	Famille	Proportion massique	CAS	Formule	Teb (°C)
Eau	-	42%	7732-18-5	H ₂ O	100
Acétol	Aldols	18%	116-09-6	C ₃ H ₅ O ₂	136*
Acide Acétique	Acides	12%	64-19-7	C ₂ H ₄ O ₂	118
Furfural	Furanes	3%	98-01-1	C ₅ H ₄ O ₂	162
Gaïacol	Phénols	9%	90-05-1	C ₇ H ₈ O ₂	204
Méthanol	Alcools	2%	67-56-1	CH ₄ O	65
Phénol	Phénols	9%	108-95-2	C ₆ H ₆ O	182
Propanal	Cétones/Aldéhydes	5%	123-38-6	C ₃ H ₆ O	48

*Données expérimentales [ce travail], u(T)=0,5°C ; u(P)=0,01 kPa

Il est important de rappeler que ce mélange est représentatif de la biohuile dans le cadre d'une extraction par solvant. Si on souhaite modéliser un procédé complet, incluant des étapes de distillation en plus des étapes d'extraction, ce modèle sera alors incomplet et il faudra inclure d'autres composés pour qu'il soit représentatif de la biohuile. Par exemple, si lors de notre simulation de l'extraction par solvant, l'acide acétique et l'acétol sont isolés du reste des composés, il faut bien comprendre que c'est l'ensemble des acides et l'ensemble des aldols qui seront extraits.

Il faut également rappeler que ce mélange est une représentation imparfaite de la biohuile. Son but est de permettre l'étude des équilibres de phases pour la conception de procédés d'extraction de composés de la biohuile. La composition du mélange modèle peut être amenée à évoluer.

Références

- [1] C. Couhert, "Pyrolyse flash à haute température de la biomasse lignocellulosique et de ses composés : production de gaz de synthèse," Thèse de doctorat, Mines ParisTech, 2007.
- [2] A. V. Bridgwater, D. Meier, and D. Radlein, "An overview of fast pyrolysis of biomass," *Org. Geochem.*, vol. 30, no. 12, pp. 1479–1493, Dec. 1999.
- [3] H. Yang, R. Yan, H. Chen, C. Zheng, D. H. Lee, and D. T. Liang, "In-Depth Investigation of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose and Lignin," *Energy Fuels*, vol. 20, no. 1, pp. 388–393, Jan. 2006.
- [4] J. J. M. Orfão, F. J. A. Antunes, and J. L. Figueiredo, "Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials—three independent reactions model," *Fuel*, vol. 78, no. 3, pp. 349–358, Feb. 1999.
- [5] P. De Wild, "Biomass pyrolysis for chemicals," University of Groningen, Netherlands, 2011.
- [6] J. Scheirs, G. Camino, and W. Tummitti, "Overview of water evolution during the thermal degradation of cellulose," *Eur. Polym. J.*, vol. 37, no. 5, pp. 933–942, May 2001.
- [7] D. Shen, R. Xiao, S. Gu, and K. Luo, "The pyrolytic behavior of cellulose in lignocellulosic biomass: a review," *RSC Adv.*, vol. 1, no. 9, pp. 1641–1660, Nov. 2011.
- [8] C. Coquelet and R. Lugo, "ANR MEMOBIOL - Etude Bibliographique," Etude bibliographique, Jul. 2010.
- [9] D. K. Shen, S. Gu, K. H. Luo, S. R. Wang, and M. X. Fang, "The pyrolytic degradation of wood-derived lignin from pulping process," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 15, pp. 6136–6146, Aug. 2010.
- [10] M. F. Nonier, N. Vivas, N. Vivas de Gaulejac, C. Absalon, P. Soulié, and E. Fouquet, "Pyrolysis–gas chromatography/mass spectrometry of *Quercus* sp. wood: Application to structural elucidation of macromolecules and aromatic profiles of different species," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 75, no. 2, pp. 181–193, Mar. 2006.
- [11] X. Deglise and A. Donnot, "Bois Energie," Techniques de l'ingénieur, LERMAB - Faculté des Sciences de Nancy, TEchnique de l'ingénieur BE 8535, 2008.
- [12] A. V. Bridgwater, "Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading," *Biomass Bioenergy*, vol. 38, pp. 68–94, Mar. 2012.
- [13] S. Li, S. Xu, S. Liu, C. Yang, and Q. Lu, "Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas," *Fuel Process. Technol.*, vol. 85, no. 8, pp. 1201–1211, Jul. 2004.
- [14] R. Zanzi, K. Sjöström, and E. Björnbom, "Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature," *Biomass Bioenergy*, vol. 23, no. 5, pp. 357–366, 2002.
- [15] H. S. Heo *et al.*, "Influence of operation variables on fast pyrolysis of *Miscanthus sinensis* var. *purpurascens*," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 10, pp. 3672–3677, May 2010.
- [16] H. S. Choi, Y. S. Choi, and H. C. Park, "Fast pyrolysis characteristics of lignocellulosic biomass with varying reaction conditions," *Renew. Energy*, vol. 42, pp. 131–135, Jun. 2012.
- [17] A. Bridgwater, *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*. John Wiley & Sons, 2008.
- [18] G. Antonini and M. Hazi, "PYROLYSE – GAZEIFICATION DE DECHETS SOLIDES Partie 1 : Etat de l'art des procédés existants - Faisabilité de traitement d'un déchet par Pyrolyse ou Gazéification," ADEME - PROCEDIS, Verneuil-en-Halatte, Etat de l'art, Jun. 2004.
- [19] Y. Feng and D. Meier, "Extraction of value-added chemicals from pyrolysis liquids with supercritical carbon dioxide," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 113, pp. 174–185, May 2015.
- [20] M. Garcia-Perez, J. Shen, X. S. Wang, and C.-Z. Li, "Production and fuel properties of fast pyrolysis oil/bio-diesel blends," *Fuel Process. Technol.*, vol. 91, no. 3, pp. 296–305, Mar. 2010.
- [21] A. Oasmaa and D. Meier, "Norms and standards for fast pyrolysis liquids: 1. Round robin test," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 73, no. 2, pp. 323–334, Jun. 2005.
- [22] B. Scholze and D. Meier, "Characterization of the water-insoluble fraction from pyrolysis oil (pyrolytic lignin). Part I. PY–GC/MS, FTIR, and functional groups," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 60, no. 1, pp. 41–54, Jun. 2001.
- [23] J. Piskorz, P. Majerski, D. Radlein, A. Vladars-Usas, and D. S. Scott, "Flash pyrolysis of cellulose for production of anhydro-oligomers," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 56, no. 2, pp. 145–166, Nov. 2000.

- [24] R. Bayerbach and D. Meier, "Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin). Part IV: Structure elucidation of oligomeric molecules," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 85, no. 1, pp. 98–107, May 2009.
- [25] A. V. Bridgwater and D. G. B. Boocock, Eds., *Developments in Thermochemical Biomass Conversion: Volume 1 / Volume 2*. Springer Netherlands, 1997.
- [26] D. C. Elliott *et al.*, "Catalytic Hydroprocessing of Fast Pyrolysis Bio-oil from Pine Sawdust," *Energy Fuels*, vol. 26, no. 6, pp. 3891–3896, Jun. 2012.
- [27] P. M. Mortensen, J.-D. Grunwaldt, P. A. Jensen, K. G. Knudsen, and A. D. Jensen, "A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 407, no. 1, pp. 1–19, Nov. 2011.
- [28] S. Eibner, "Pyrolyse flash de biomasse lignocellulosique : comment catalyser la désoxygénation au cours des mécanismes primaires et secondaires ?," Doctorat, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, Montpellier, 2015.
- [29] J. Leppävuori and P. Koukkari, "BIOSCEN - Modeling Biorefinery Scenarios," VTT Technical Research Centre of Finland, Project report, 2012.
- [30] M. Detcheberry, "Valorisation chimique des condensats issus de la torréfaction du bois : Modélisation thermodynamique, conception et analyse de procédé," Thèse de doctorat, INP Toulouse, Toulouse, 2015.
- [31] C. R. Vitasari, G. W. Meindersma, and A. B. de Haan, "Conceptual process design of an integrated bio-based acetic acid, glycolaldehyde, and acetol production in a pyrolysis oil-based biorefinery," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 95, pp. 133–143, Mar. 2015.
- [32] V. Chiodo, G. Zafarana, S. Maisano, S. Freni, and F. Urbani, "Pyrolysis of different biomass: Direct comparison among Posidonia Oceanica, Lacustrine Alga and White-Pine," *Fuel*, vol. 164, pp. 220–227, Jan. 2016.
- [33] F. Y. S. Choi, P. A. Johnston, R. C. Brown, B. H. Shanks, and K.-H. Lee, "Erratum to 'Detailed characterization of red oak-derived pyrolysis oil: Integrated use of GC, HPLC, IC, GPC and Karl-Fischer' [J. Anal. Appl. Pyrol. 110 (2014) 147-154]," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 112, pp. 401–402, Mar. 2015.
- [34] X. Guo, S. Wang, Z. Guo, Q. Liu, Z. Luo, and K. Cen, "Pyrolysis characteristics of bio-oil fractions separated by molecular distillation," *Appl. Energy*, vol. 87, no. 9, pp. 2892–2898, Sep. 2010.
- [35] K. H. Kim, X. Bai, M. Rover, and R. C. Brown, "The effect of low-concentration oxygen in sweep gas during pyrolysis of red oak using a fluidized bed reactor," *Fuel*, vol. 124, pp. 49–56, May 2014.
- [36] G. Ningbo, L. Baoling, L. Aimin, and L. Juanjuan, "Continuous pyrolysis of pine sawdust at different pyrolysis temperatures and solid residence times," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 114, pp. 155–162, Jul. 2015.
- [37] H. J. Park, Y.-K. Park, and J. S. Kim, "Influence of reaction conditions and the char separation system on the production of bio-oil from radiata pine sawdust by fast pyrolysis," *Fuel Process. Technol.*, vol. 89, no. 8, pp. 797–802, Aug. 2008.
- [38] D. Hudebine and J.-F. Joly, "Modélisation cinétique des procédés de raffinage," *Oil Gas Sci. Technol. - IFP Energ. Nouv.*, vol. 66, no. 3, pp. 339–342, 2011.
- [39] "Sample Chemical Market Reports - Global Chemical Price." [Online]. Available: <http://www.globalchemicalprice.com/chemical-market-reports>. [Accessed: 07-Jul-2018].
- [40] M. H. Mohamad, R. Awang, W. M. Z. W. Yunus, M. H. Mohamad, R. Awang, and W. M. Z. W. Yunus, "A Review of Acetol: Application and Production," *Am. J. Appl. Sci.*, vol. 8, no. 11, pp. 1135–1139, Oct. 2011.
- [41] S. Kumar, "Furfural Market Size, Growth To 2020," May 2015.
- [42] J. A. Maga and I. Katz, "Simple phenol and phenolic compounds in food flavor," *C R C Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, vol. 10, no. 4, pp. 323–372, Dec. 1978.
- [43] "Vanillin Pharmaceutical," *Chem. Eng. News Arch.*, vol. 34, no. 40, p. 4778, Oct. 1956.
- [44] J. E. Holladay, J. F. White, J. J. Bozell, and D. Johnson, "Top Value-Added Chemicals from Biomass - Volume II—Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin," Pacific Northwest National Lab. (PNNL), Richland, WA (United States), PNNL-16983, Oct. 2007.

- [45] A. Effendi, H. Gerhauser, and A. V. Bridgwater, "Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 12, no. 8, pp. 2092–2116, Oct. 2008.
- [46] E. E. Anthonia and H. S. Philip, "An overview of the applications of furfural and its derivatives," *Int. J. Adv. Chem.*, vol. 3, no. 2, pp. 42–47, Aug. 2015.
- [47] C. R. Vitasari, G. W. Meindersma, and A. B. de Haan, "Water extraction of pyrolysis oil: The first step for the recovery of renewable chemicals," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 14, pp. 7204–7210, Jul. 2011.

Chapitre III : PROCÉDES DE SEPARATION DE LA BIOHUILE

Résumé

Un état de l'art sur les principales opérations unitaires de séparation d'un mélange liquide a été réalisé. Les opérations de distillation, d'extraction par solvant, d'adsorption, de séparation membranaire et d'extraction supercritique ont été étudiées sur des aspects généraux, sur les phénomènes thermophysiques qu'elles impliquent, sur leurs avantages et inconvénients, et sur la possibilité de les utiliser sur des huiles de pyrolyse. Un état de l'art a également été effectué sur les schémas de fractionnement des huiles de pyrolyse et des condensats de torréfaction. Ces schémas de séparation utilisent tous des extractions par solvant. Deux schémas de procédé ont ensuite été proposés. Ils impliquent tous les deux un premier fractionnement de l'huile de pyrolyse par condensation étagée en sortie de réacteur. Le premier schéma contient deux extractions par solvant permettant un fractionnement par famille chimique plus important, et le deuxième schéma contient une seule extraction suivie de plusieurs distillations successives. Une méthode de screening de solvant a ensuite été développée afin de sélectionner les solvants les plus adaptés aux schémas de séparation. Les critères de sélection de solvants ont été définis puis estimés à l'aide de données de la littérature et de modèles prédictifs. Un travail expérimental de mesures d'équilibres liquide-liquide a été réalisé. Les critères d'efficacité (coefficients de partage, sélectivité et perte en solvant) ont été déterminés pour les solvants ayant le meilleur potentiel. Finalement, l'acétate d'isopropyle et le toluène ont été sélectionnés. Cette méthode de sélection de solvant est un véritable outil pour la conception de procédés, mais peut néanmoins être perfectionné. Des pistes d'améliorations sont fournies à la fin de ce chapitre.

Introduction

Dans le chapitre précédent, une revue des propriétés physicochimiques et de la composition des huiles de pyrolyse a été réalisée. Les huiles de pyrolyse sont des mélanges complexes de plusieurs centaines de composés oxygénés. Afin d'étudier ce mélange sur des aspects thermodynamiques d'équilibres de phases en vue de la simulation des procédés de séparation, un mélange représentatif a été créé. Ce mélange représentatif des huiles de pyrolyse est issu d'un regroupement des composés par famille chimique. La molécule majoritaire de chaque famille chimique a été retenue comme représentative de celle-ci. Le mélange est composé d'eau, d'acide acétique, d'acétol, de furfural, de gaïacol, de méthanol, de phénol et de propanal.

L'étape suivante de la conception de procédé de fractionnement de l'huile de pyrolyse est la création de schémas de procédés, c'est-à-dire de l'enchaînement d'opérations unitaires de séparation pour arriver à isoler les produits ciblés.

Dans une première partie un état de l'art sera réalisé sur l'ensemble des opérations unitaires pouvant être utilisées pour le fractionnement d'un mélange en phase liquide. Les opérations unitaires les plus adaptées au fractionnement de la biohuile seront identifiées. Un état de l'art sera ensuite réalisé sur les procédés de valorisation chimique d'huiles de pyrolyse. Comme les études de ces procédés sont très peu nombreuses, cet état de l'art sera élargi aux traitements des condensats de carbonisation et de condensation du bois, ainsi qu'aux opérations unitaires étudiées expérimentalement pour le fractionnement des huiles de pyrolyse.

Suite à cet état de l'art, deux schémas de procédé de valorisation chimique des huiles de pyrolyse seront proposés dans une seconde partie. Des réflexions seront notamment menées sur la première étape de séparation (condensation ou lavage à l'eau), et sur le type de solvants à utiliser pour le fractionnement des huiles.

La troisième partie de ce chapitre présentera la méthode de sélection de solvants développée dans le cadre de cette thèse. Les critères de sélection de solvants seront déterminés, puis ils seront estimés avec des données de la littérature et des modèles prédictifs. Le travail expérimental réalisé dans le cadre de la sélection de solvant sera également présenté. Enfin, le choix final des solvants sera exposé et discuté.

III.1. Etat de l'art

III.1.1. Les opérations unitaires de séparation

Dans cette partie, les différentes opérations unitaires de séparation pouvant être utilisées pour la séparation de mélanges en phase liquide sont présentées :

- Distillation,
- Extraction liquide-liquide,
- Adsorption,
- Séparation membranaire.
- Extraction par fluide supercritique,

Pour chacune des opérations unitaires, une brève description du procédé de séparation est fournie. Les phénomènes physicochimiques mis en jeu lors du procédé de séparation sont également détaillés car ils ont leur importance à la fois dans la création du mélange représentatif de la biohuile (cf. Chapitre II), et pour l'élaboration des modèles thermodynamiques. Enfin, les avantages et inconvénients des différents procédés ainsi que leur applicabilité au fractionnement de biohuile sont présentés. Un tableau récapitulatif est fourni à la fin de cette sous-partie.

III.1.1.1. Distillation

La distillation est l'opération unitaire de séparation la plus utilisée en génie des procédés. C'est un processus de séparation fondé sur la différence de volatilité des composés d'un mélange. L'agent de séparation des composés est la chaleur. Les colonnes de distillation sont composées de plusieurs plateaux successifs permettant des contacts de phases consécutifs, permettant de créer un gradient de concentration entre le bas et le haut de la colonne. Sur chaque plateau, la phase liquide et la phase vapeur sont en contact et des transferts de matière et de chaleur ont lieu. Les composés les moins volatils se condensent dans la phase liquide et les composés les plus volatils se vaporisent. En haut de la colonne, la concentration des composés les plus volatils augmente et en bas de la colonne la concentration des composés les moins volatils augmente. Un gradient de température est également présent dans la colonne et un condenseur et un rebouilleur sont nécessaires pour permettre les apports thermiques [1], [2]. La Figure III-1 représente un procédé de séparation par distillation. Plusieurs technologies de plateaux ou de garnissages existent pour permettre cette dispersion comme les plateaux perforés ou les plateaux avec des barboteurs [2].

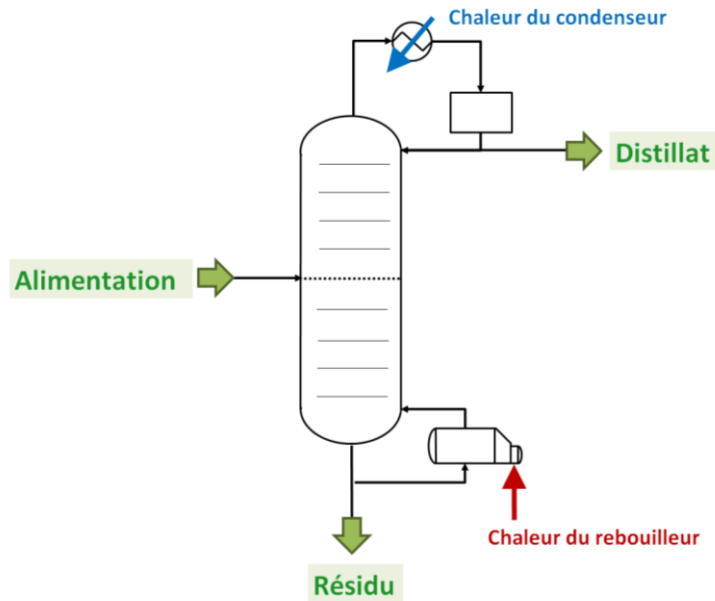


Figure III-1 : Schéma représentatif d'une colonne de distillation simple avec une alimentation, un condenseur total et un rebouilleur partiel

De nombreux phénomènes thermophysiques sont mis en jeu lors de la distillation (équilibres liquide-vapeur, transferts de matière, transferts thermiques, hydrodynamique...). Lors d'une première conception et étude de faisabilité de la séparation par distillation, les phénomènes à considérer sont les équilibres liquide-vapeur (ELV) des composés. Les compositions de la phase vapeur et de la phase liquide d'un mélange en fonction de la température et de la pression sont déterminantes pour savoir si la séparation des composés est possible et si elle est aisée. La Figure III-2 représente un exemple d'ELV pour un mélange binaire à pression constante. La courbe du dessous représente la température de bulle en fonction de la composition (phase liquide), et la courbe du dessus représente la température de rosée en fonction de la composition (phase vapeur).

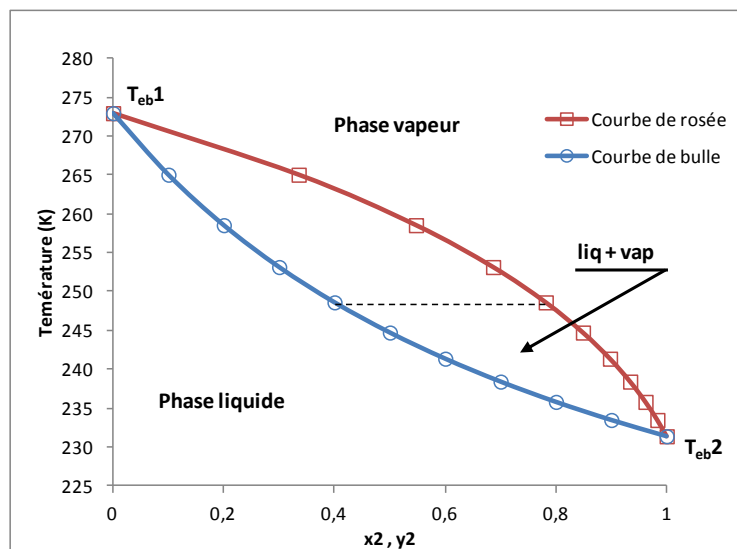


Figure III-2 : Diagramme d'ELV pour un système binaire à pression constante

Comme mentionné précédemment la séparation repose sur la différence des volatilités relatives des composants du mélange. Pour un système binaire, la volatilité relative est le rapport entre les valeurs de coefficients de partage K_i pour les deux composés, comme montre la relation ci-dessous (Eq. 1)

$$\alpha_{i/j} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} \quad (1)$$

Lors de la conception de colonnes de distillation, un plateau théorique correspond à un plateau sur lequel l'équilibre thermodynamique liquide-vapeur est atteint. Le nombre de plateaux réels de la colonne et donc sa taille dépendent directement du nombre de plateaux théoriques et de l'efficacité des plateaux. Plus la volatilité relative est importante, plus la séparation des composés est facile et moins elle nécessite de plateaux théoriques. Un azéotrope correspond à un extremum de température en fonction de la composition pour une pression constante (ou un extremum de pression pour une température constante). La Figure III-3 représente un diagramme binaire d'équilibre liquide-vapeur isotherme présentant un azéotrope à maximum de pression. Au niveau de l'azéotrope, la composition de la phase liquide est identique à celle de la phase vapeur ce qui signifie que la volatilité relative est égale à 1. Dans ce cas, la séparation par distillation est impossible [2].

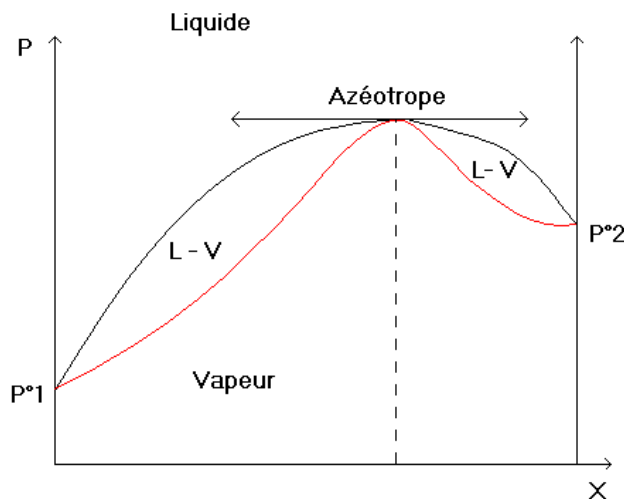


Figure III-3 : Diagramme d'ELV pour un système binaire à température constante présentant un azéotrope homogène à maximum de pression

La distillation est le procédé de séparation le plus utilisé dans l'industrie et le plus étudié en génie des procédés. Elle est notamment fondamentale dans l'industrie pétrolière pour la séparation du pétrole en plusieurs « coupes » qui sont la base des différents types de carburants produits (essence, diesel, kérosène...). La distillation multi-étagée atmosphérique est la plus utilisée. L'enchaînement des plateaux et donc des équilibres thermodynamiques permet d'atteindre des puretés élevées. La distillation sous vide est une distillation multi-étagée qui fonctionne à très basse pression. Cela permet de réduire les températures d'ébullition des produits et donc de réduire la température dans la colonne. Elle est surtout utilisée pour les composés lourds, dont la température d'ébullition est particulièrement élevée.

Les avantages de la distillation sont la possibilité d'atteindre des puretés élevées, le fait que la technologie soit parfaitement maîtrisée, et le fait qu'il ne soit pas nécessaire d'ajouter de constituants. Les inconvénients sont le coût opératoire important pour évaporer les produits, notamment en présence d'eau, les températures élevées qui peuvent altérer la qualité des produits, et le fait que la séparation soit impossible lorsque l'on est en présence d'azéotropes.

Dans le Chapitre II nous avons vu que l'huile de pyrolyse est un mélange réactif, notamment lorsque la température augmente. Lors de la distillation des huiles de pyrolyse brute la composition de celles-ci va être modifiée à cause de réactions entre les composés. Il y a également des risques de cokéfaction avec les sucres et la lignine pyrolytique, et de polymérisation de certains composés [3]. La distillation sous vide peut être envisagée mais elle représente des coûts d'investissement importants [2].

III.1.1.2. Extraction Liquide-Liquide

L'extraction liquide-liquide est également une opération unitaire de séparation très utilisée dans l'industrie. C'est un processus de fractionnement d'un mélange liquide par contact avec un solvant liquide. Le solvant doit être immiscible avec le mélange entrant afin qu'il y ait présence de deux phases liquides. Les composés du mélange ayant une affinité plus forte avec le solvant migrent dans l'extraît (la phase liquide contenant le solvant). A l'inverse, les composés ayant une affinité plus forte avec le diluant du mélange restent dans le raffinat (la phase liquide contenant le diluant). Une colonne d'extraction met en œuvre soit plusieurs plateaux successifs soit un garnissage. Cela permet des contacts consécutifs des deux phases liquides, ce qui permet de créer un gradient de concentration entre le bas et le haut de la colonne. La phase liquide ayant la masse volumique la plus faible monte vers le haut de la colonne, et la phase liquide ayant la masse volumique la plus forte descend vers le bas de la colonne. L'objectif est d'utiliser un solvant immiscible avec le diluant, et ayant une forte affinité avec les composés que l'on souhaite extraire [2].

L'extraction liquide-liquide est une méthode indirecte de séparation, c'est-à-dire qu'elle utilise une substance chimique qui est ajoutée au mélange. L'extraît obtenu en sortie de procédé contient les composés cibles et le solvant, et l'obtention des composés cibles purs nécessite une étape de séparation supplémentaire. En général, c'est la distillation qui est utilisée pour séparer les composés cibles du solvant. Celui-ci peut alors être réutilisé dans la colonne d'extraction. La Figure III-4 présente le schéma type d'un procédé d'extraction liquide-liquide avec recyclage du solvant.

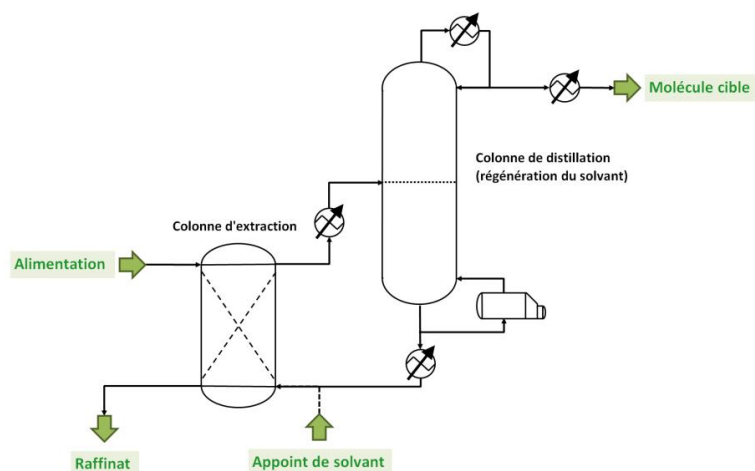


Figure III-4 : Schéma représentatif d'une opération d'extraction liquide-liquide avec régénération du solvant par distillation

Les phénomènes mis en jeu lors de l'extraction par solvant sont les équilibres liquide-liquide (ELL) entre les composés de l'alimentation et le solvant. Les compositions des deux phases liquides sont fonction des interactions (forces de van der Waals, liaisons hydrogène) entre les solutés, le solvant et le diluant, et de la température. La Figure III-5 représente est un diagramme type d'ELL pour un mélange ternaire à pression et température constante. La courbe conodale délimite la zone de démixtion du mélange ternaire et les tie-lines montrent le partage de la composition entre les deux phases liquides.

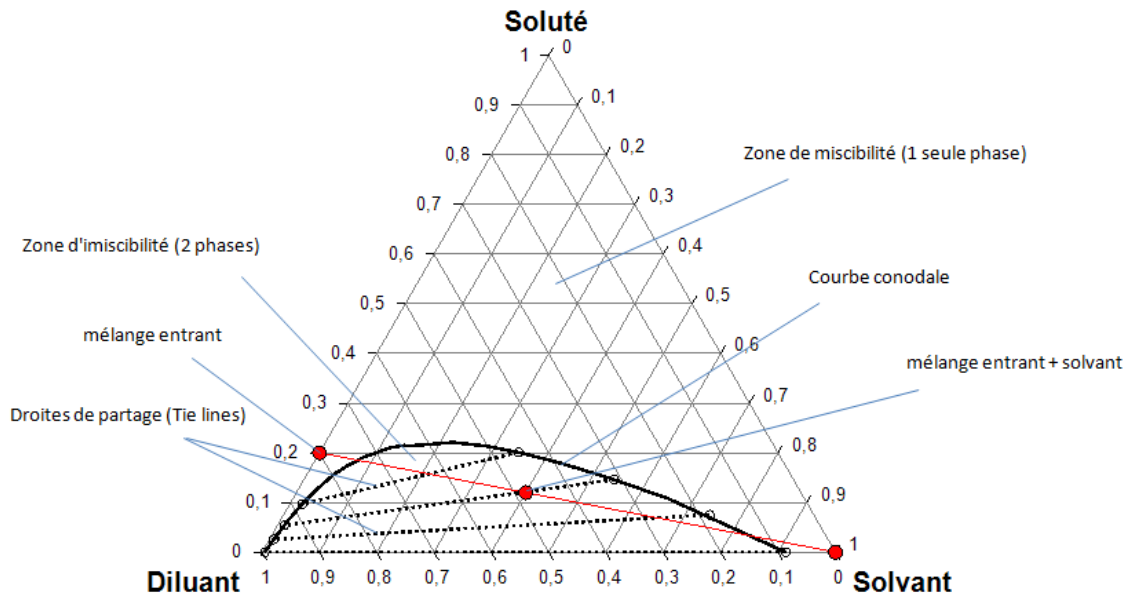


Figure III-5 : Diagramme ternaire d'équilibre liquide-liquide

La séparation repose sur la différence de solubilité des solutés avec le diluant et le solvant. La sélectivité d'un solvant pour un composé est le rapport entre le coefficient de partage du composé et le coefficient de partage du diluant (Eq. 2). Par analogie avec la volatilité relative pour la distillation, cette valeur est déterminante dans la conception du procédé de séparation.

$$\beta_i = \frac{K_i}{K_{\text{diluant}}} = \frac{x_i^I / x_i^{II}}{x_{\text{diluant}}^I / x_{\text{diluant}}^{II}} \quad (2)$$

L'extraction par solvant est également une opération unitaire très utilisées dans l'industrie. Elle est utilisée principalement comme alternative à la distillation, quand :

- La volatilité relative des composés est faible,
- Les composés sont thermosensibles,
- Les composés cibles sont présents dans la solution en faibles quantités,
- Les composés forment un mélange azéotropique.

Il existe plusieurs types de technologies de colonnes d'extraction. La Figure III-6 présente les trois principaux types de colonnes d'extraction : la colonne à plateaux perforés (a), la colonne à garnissage (b), et la colonne à plateaux agités (c).

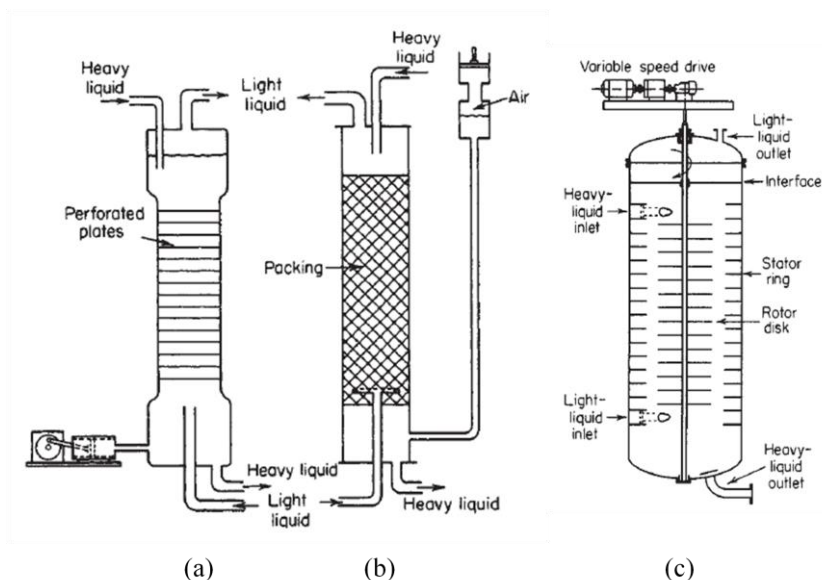


Figure III-6 : Schémas représentatifs des différents types de colonnes d'extraction liquide-liquide [2]

L'un des principaux avantages de l'extraction liquide-liquide est qu'elle permet une grande efficacité d'extraction avec des volumes de colonnes relativement faibles. Elle permet également une diminution du coût énergétique comparé à la distillation. L'inconvénient principal est l'ajout d'un composé au procédé de séparation. Ceci implique un coût supplémentaire d'une part à cause du débit de solvant à ajouter et d'autre part pour la séparation de l'extrait (régénération du solvant et purification des composés cibles) [2], [4].

L'extraction par solvant est particulièrement adaptée au fractionnement de la biohuile car elle contient une quantité importante d'eau. C'est un procédé n'impliquant pas de variation de température et préservant ainsi la biohuile des réactions dues à son instabilité thermique. Les biohuiles contiennent un nombre important de familles chimiques, et il est possible de les fractionner en utilisant différents types de solvants. Les études sur le fractionnement de l'huile de pyrolyse par solvants sont étudiées plus spécifiquement dans la sous-partie suivante (III.1.2. Fractionnement des huiles de pyrolyse).

III.1.1.3. Adsorption

L'adsorption est un processus de séparation dans lequel les molécules d'un fluide (mélange en phase liquide ou vapeur) sont retenues sur la surface d'un solide. La Figure III-7 représente les deux types d'adsorption :

- La physisorption : processus réversible lié aux forces du type « van der Waals » entre les composants. Ce type d'adsorption est plus intéressant pour les processus de séparation.

- La chimisorption : formation d'un nouveau composé chimique après l'échange d'électrons entre le solide et le fluide. La libération d'énergie dans ce cas est comparable à l'énergie d'une réaction chimique. Ce type d'adsorption est plus intéressant pour la catalyse de réactions.

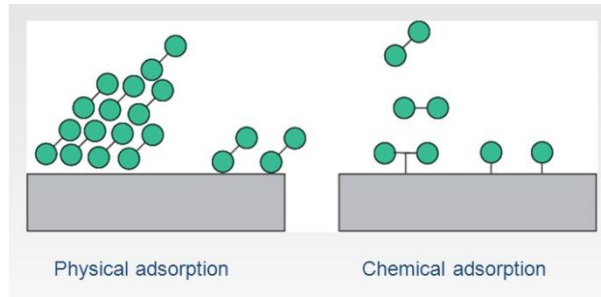


Figure III-7 : Deux types d'adsorption : physisorption et chimisorption [5]

Les molécules du fluide ayant une interaction attractive avec le solide (forces de van der Waals pour la physisorption et liaison chimique pour la chimisorption) sont liées à celui-ci, et les autres sont entraînées par le flux. Le processus d'adsorption se passe en trois étapes :

- Les molécules du mélange se propagent à la surface externe du solide adsorbant,
- Les molécules du mélange migrent vers l'intérieur des pores du solide,
- Les molécules ayant une affinité avec le solide adsorbant s'accrochent à la surface du solide.

Les processus d'adsorption sont implémentés de façon conjointe à un processus de désorption. Dans une première étape, les substances d'intérêt sont adsorbées par le solide et séparées du courant. Lorsque le solide est saturé en soluté, le courant du mélange entrant est arrêté et un solvant est ajouté afin de permettre la désorption du soluté dans la colonne. Le solide adsorbant est ainsi régénéré et le mélange soluté+solvant doit être séparé afin de récupérer le ou les composés cibles. Pour permettre la désorption des molécules retenues sur la surface du solide il est nécessaire de modifier l'équilibre thermodynamique du système en changeant la température ou la pression du système, ou en utilisant des purges [4]. De manière générale, deux colonnes fonctionnent en parallèle, l'une en adsorption et l'autre en désorption afin de pouvoir fonctionner en régime continu.

L'avantage du procédé d'adsorption est qu'il est très sélectif. Il permet d'extraire les molécules cibles (ou familles de molécules) avec un taux de récupération élevé et une quantité négligeable de molécules indésirables. De plus, comparé à la distillation, l'adsorption peut séparer des composés avec des températures d'ébullitions très proches. Les inconvénients sont que c'est un procédé coûteux à mettre en place, qu'il nécessite l'ajout d'un solide adsorbant et d'un solvant dans le procédé, et qu'il ne permet que d'avoir des débits de production relativement faibles.

Son application à la biohuile brute n'est pas envisageable du fait de la viscosité élevée et du coefficient de diffusion faible de celle-ci. En effet, ceci constitue un frein à la diffusion du fluide dans les pores du solide adsorbant, et les risques de colmatage sont par conséquent très élevés. En revanche, ce procédé peut être envisagé dans une étape de purification ultérieure, lorsqu'un premier fractionnement a déjà été réalisé.

III.1.1.4. Séparation par Membranes

Les membranes sont des barrières qui permettent la séparation de différents composés en restreignant totalement ou partiellement le flux des composés du courant à travers des pores. Les processus de séparation par membranes sont classés en différentes catégories [2] :

- La microfiltration : C'est un procédé similaire à la filtration classique. Les pores ont une taille entre 0,05 et 5 micromètres et il est possible de retenir des cellules, des particules en suspension ou des bactéries par exemple.
- L'ultrafiltration : Les pores ont une taille entre 3 et 50 nanomètres. C'est un procédé capable de retenir des macromolécules telles que des polymères, des protéines ou certains sucres.
- L'osmose inverse : Les pores ont une taille entre 0,1 et 1 nanomètre. C'est un procédé capable de retenir les molécules légères et des sels. Il est notamment utilisé dans la désalinisation de l'eau et dans l'obtention d'eau très pure.
- Perméabilité des gaz : Les pores ont une taille plus petite que 0,1 nanomètre. Ce procédé permet la séparation des gaz en faisant intervenir la différence de pression partielle des gaz entre les deux côtés de la membrane.
- Pervaporation : Une mélange passe à travers la membrane et s'évapore dans l'autre côté. Il faut, donc fournir la quantité de chaleur latente nécessaire pour permettre l'évaporation de cette substance. Les pores ont une taille plus petite que 0,1 nanomètre.

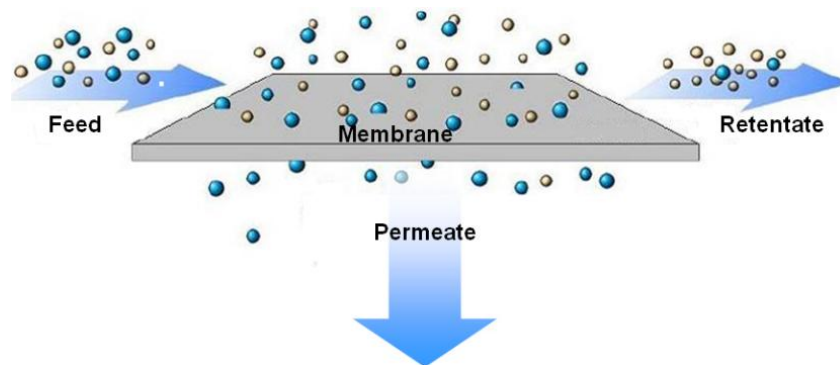


Figure III-8 : Schéma représentatif du fonctionnement d'un procédé membranaire

Les molécules du mélange sont séparées en fonction de leur taille. La force motrice qui permet l'occurrence des processus de séparation par membranes est issue du gradient de pression/concentration ou d'un gradient de potentiel électrique. De cette façon, le mécanisme de transport de matière à travers la membrane peut être décrit par le processus de diffusion ou de convection [2]. Il est possible d'alimenter les membranes avec un flux tangentiel, ce qui permet un écoulement du gâteau de filtration. Avec ce type d'écoulement, le flux pénétrant reste élevé pendant une période de temps plus grande.

L'utilisation des membranes dans l'industrie a commencé à partir des années 1950. C'est une technologie encore relativement récente, qui n'est pas aussi mature que la distillation ou l'extraction par solvants. Les procédés de séparation membranaires ont une capacité assez limitée, et même s'il est possible de traiter des débits importants en multipliant les opérations unitaires, la réduction de prix due au facteur d'échelle est cependant relativement faible. Les procédés membranaires sont surtout utilisés

dans des industries traitant de faibles volumes mais nécessitant une grande pureté, comme la pharmaceutique ou l'agroalimentaire [2].

Les principaux avantages des procédés de séparation membranaires sont :

- La baisse des coûts énergétiques en comparaison avec les procédés thermiques,
- Une excellente sélectivité ;
- La possibilité d'opérer à faibles températures et pressions ;
- La facilité d'augmentation d'échelle ;

En revanche, les processus de séparation par membranes ont aussi des inconvénients, comme la faible durée de vie utile des membranes, la grande possibilité de colmatage des pores et la fragilité des équipements.

De manière similaire à l'adsorption, l'application de la séparation membranaire à la biohuile brute est inenvisageable du fait de la viscosité élevée et du coefficient de diffusion faible de celle-ci. En effet, les risques de colmatage sont très élevés. En revanche, pareillement à l'adsorption, ce procédé peut être envisagé dans une étape de purification ultérieure, lorsqu'un premier fractionnement a déjà été réalisé.

III.1.1.5. Extraction par solvant supercritique

L'extraction par solvant supercritique est le terme utilisé pour faire référence au procédé d'extraction dans lequel un solvant à l'état supercritique est utilisé. L'extraction peut être réalisée sur une substance solide ou sur un mélange liquide [4].

L'état supercritique est un état de la matière qu'un corps pur atteint lorsqu'il se trouve à des conditions de pression et de température supérieure aux valeurs critiques (Figure III-9). Les propriétés physico-chimiques d'un fluide supercritique sont intéressantes car elles sont intermédiaires entre les propriétés d'un gaz et celles d'un liquide. Le Tableau III-1 donne une fourchette de certaines propriétés. De manière générale, les propriétés physico-chimiques dans la région supercritique favorisent les processus de transfert de masse et de chaleur [6].

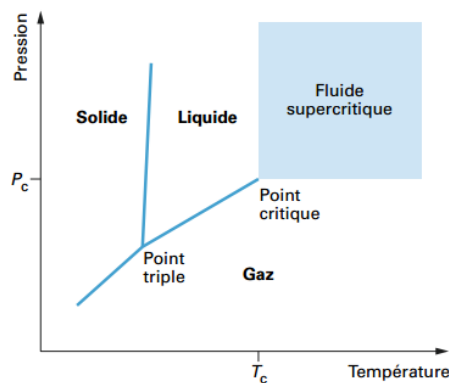


Figure III-9 : Diagramme de phase d'un corps pur [7]

Tableau III-1 : Propriétés physico-chimiques des fluides supercritiques [7]

Propriétés physiques	Gaz (20°C)	Fluide supercritique (Tc, Pc)	Liquide (20°C)
Masse volumique (kg.m^{-3})	0,6 – 2	200 – 500	600 – 1600
Viscosité dynamique (mPa.s)	0,01 – 0,3	0,01 – 0,03	0,2 – 3
Conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	0,01 – 0,025	Maximum	0,1 – 0,2
Coefficient de diffusion ($10^6.\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	10 – 40	0,07	0,0002 – 0,002

Les propriétés thermodynamiques des fluides supercritiques sont sensibles aux variations de pression et de température. Cela donne la possibilité d'ajuster ces paramètres afin d'améliorer les coefficients de partage et la sélectivité du solvant. La Figure III-10.a représente l'évolution de la masse volumique du CO_2 supercritique en fonction de la pression et de la température. Lorsque la température est proche de la température critique, la masse volumique est très sensible aux variations de pression. Les autres propriétés thermodynamiques telle que l'enthalpie varient de la même manière [8]. La Figure III-10.b représente la solubilité du naphthalène dans le CO_2 supercritique en fonction de sa masse volumique, à différentes températures [9]. On peut observer que dans cet exemple la solubilité est directement liée à la masse volumique du solvant. Il est donc possible d'ajuster les conditions opératoires de l'extraction supercritique de manière à maximiser la récupération des composés cibles.

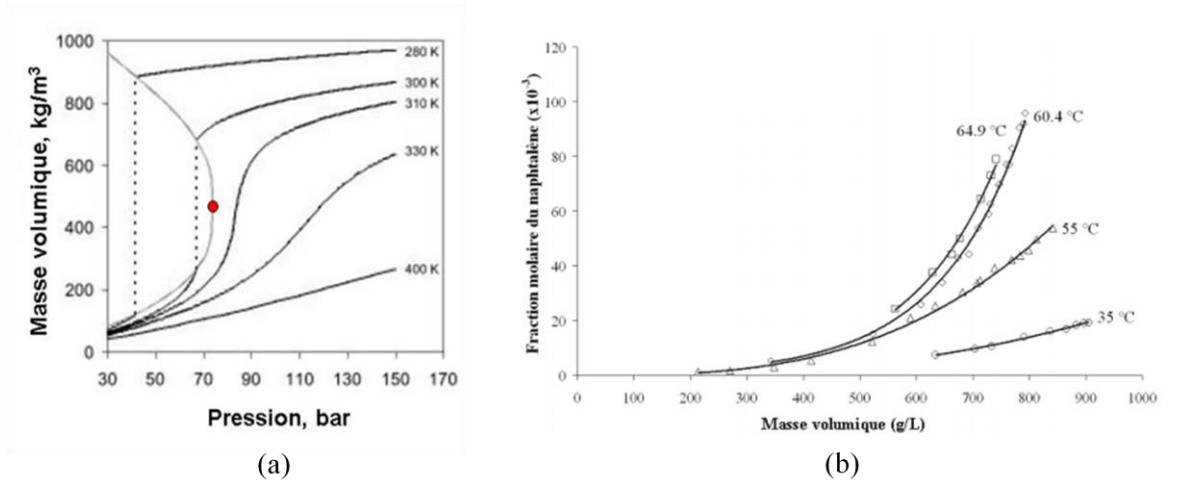


Figure III-10 : Evolution de la masse volumique du CO_2 supercritique et de la solubilité du naphthalène en fonction de la pression et de la température [9]

Le principe de fonctionnement de l'extraction supercritique est similaire à celui de l'extraction par solvant. Les solutés du mélange ayant le plus d'affinité avec le solvant migrent vers l'extraît, alors que ceux ayant moins d'affinité avec le solvant restent dans le raffinat. Le CO_2 est souvent utilisé comme solvant supercritique du fait de ses conditions critiques relativement modérées ($P_c = 74$ bar et $T_c = 31,1$ °C). Cependant le CO_2 est un composé apolaire, et l'ajout de co-solvants polaires (tels que l'éthanol) peut être utilisé pour l'extraction de composés polaires. Il est important de noter qu'il est possible que l'extraît ne soit pas à l'état supercritique du fait de son changement de composition. L'ajout de co-solvant modifie également les propriétés critiques du mélange et il se peut que le

mélange de solvants soit en phase liquide. La régénération du solvant lors d'une extraction par CO₂ supercritique est relativement simple car il suffit de dépressuriser l'extrait pour obtenir le solvant en phase gaz et les solutés en phase liquide. Il est ensuite nécessaire de comprimer le solvant afin de le réinjecter dans la colonne en phase supercritique.

Les avantages de l'utilisation d'un solvant supercritique sont :

- La flexibilité opératoire : comme il a été mentionné précédemment, la sensibilité des propriétés thermodynamiques aux variations de température et pression permet une plus grande flexibilité dans l'opération et la conduite du système (processus optimisé et obtention d'un maximum de composé cible),
- La facilité de séparation entre le solvant et le soluté avec une décompression,
- Une cinétique importante des transferts de matière grâce aux faibles viscosités des fluides supercritiques et à leurs grands coefficients de diffusion,
- La possibilité d'opérer à faibles températures.

Les inconvénients dans l'utilisation des fluides supercritiques sont :

- La haute pression requise qui est très coûteuse en énergie et en investissements,
- Faible polarité du CO₂ supercritique (sélectivité tournée vers les composants apolaires),
- Peu d'informations sur les équilibres de phases et sur les masses volumiques.

L'efficacité d'extraction par CO₂ supercritique sur les huiles de pyrolyse a déjà été prouvée, notamment pour l'extraction des cétones, furanes et phénols de la phase aqueuse de la biohuile. Les acides ayant une polarité plus élevée restent quant à eux en majorité dans la phase aqueuse. La fraction massique d'eau dans l'extrait peut être divisée par 7, ce qui est un véritable atout pour la séparation ultérieure des molécules cibles [10]–[12].

Pour l'extraction par CO₂ supercritique les objectifs sont à présent l'étude de l'influence de l'ajout de co-solvants et l'obtention de données précises sur le comportement des chaque composé lors de l'extraction, afin de pouvoir proposer un modèle thermodynamique cohérent, permettant de simuler le procédé d'extraction de manière rigoureuse.

III.1.1.6. Récapitulatif

Le Tableau III-2 fourni un récapitulatif de l'état de l'art réalisé sur les procédés de séparation.

Tableau III-2 : Opérations unitaires envisageables pour l'extraction de molécules

Opérations Unitaires	Propriété sélective	Avantages	Inconvénients	Application à la biohuile
Distillation	Volatilité relative	Puretés élevées Pas de constituant à ajouter Technologie parfaitement maîtrisée	Coût énergétique Investissement important Températures élevées	Dist. Sous vide : oui Dist. Atm. : pas sur les biohuiles brutes (instabilité thermique)
Extraction liquide-liquide	Sélectivité (famille chimique)	Diminution du coût énergétique Bonne sélectivité Conditions P et T faibles	Ajout d'un constituant à traiter	Oui
Adsorption	Sélectivité (famille chimique)	Très bonne sélectivité	Faibles débits de production Durabilité et colmatage Ajout de 2 constituants	Non (diffusion dans les pores + colmatage)
Procédés membranaires	Différence de taille des molécules	Diminution du coût énergétique Conditions P et T faibles Très bonne sélectivité	Durabilité des membranes Coût d'investissement	Non (diffusion dans les pores + colmatage)
Extraction par CO₂ supercritique	Sélectivité (famille chimique)	Températures faibles Régénération du solvant aisée Cinétique du procédé élevée Sélectivité flexible	Coût opératoire élevé (haute pression) Coût d'investissement élevé Technologie peu maîtrisée	Oui, très prometteur

III.1.2. Le fractionnement de l'huile de pyrolyse

Il n'existe pas encore de procédés industriels de valorisation chimique des huiles de pyrolyse et relativement peu d'études proposent des schémas de fractionnement. La composition chimique de l'huile de pyrolyse ainsi que sa valorisation en tant que carburant sont des sujets très présents dans la littérature. A l'inverse, même si le fractionnement des huiles de pyrolyses par certaines opérations unitaires a déjà été étudié, la valorisation chimique de la biohuile est encore peu traitée. Les condensats de torréfaction sont similaires aux huiles de pyrolyse par leurs propriétés et par leur composition chimique, et les procédés de fractionnement de ce produit peuvent éventuellement être appliqués aux huiles de pyrolyse.

Trois thèses [13]–[15] et deux articles [16], [17] ont été particulièrement étudiés dans le cadre de l'état de l'art sur les procédés de fractionnement de l'huile de pyrolyse. Trois de ces études proposent des schémas de procédés complets pour la valorisation chimique d'huile de pyrolyse ou de condensats de torréfaction / carbonisation, et les deux autres donnent des informations sur l'utilisation de différents solvants pour le fractionnement des huiles de pyrolyse.

III.1.2.1. Procédé d'extraction de l'acide acétique des condensats de carbonisation

L'étude réalisée par Aleth Boudehen-Boiveau en 1983 [13] concerne la conception d'un procédé de valorisation chimique des condensats de carbonisation du bois. L'objectif de ce procédé est l'extraction d'acide acétique. Ce procédé a par la suite été réalisé dans l'usine Lambiotte à Prémery et a fonctionné pendant plusieurs années (jusqu'en 2002 à la fermeture de l'usine). Les condensats de carbonisation sont très riches en eau (65% massique). La première étape de séparation des condensats de carbonisation est une décantation suite à l'ajout de composés phénoliques au mélange. Une partie de la phase organique de cette première décantation est réutilisée comme solvant et le reste alimente une chaudière. La phase aqueuse subit ensuite deux extractions par solvants avec du 2tBu-phénol et un mélange d'aromatiques lourds afin d'extraire les phénols, les cétones, les aldéhydes et les furanes. La phase aqueuse sortante de ces procédés d'extraction est composée d'eau, d'acides carboxyliques, de méthanol et d'aldols (cétoalcools). L'acide acétique est isolé grâce à une extraction réactive avec un mélange de trioctylamine et de 5-méthyl-3-heptanone (Figure III-11). L'avantage de ce procédé est qu'il a prouvé son efficacité en opérant à l'échelle industrielle. Son principal inconvénient est l'utilisation d'une amine comme solvant, sachant que les amines sont des solvants particulièrement dangereux pour la santé et l'environnement.

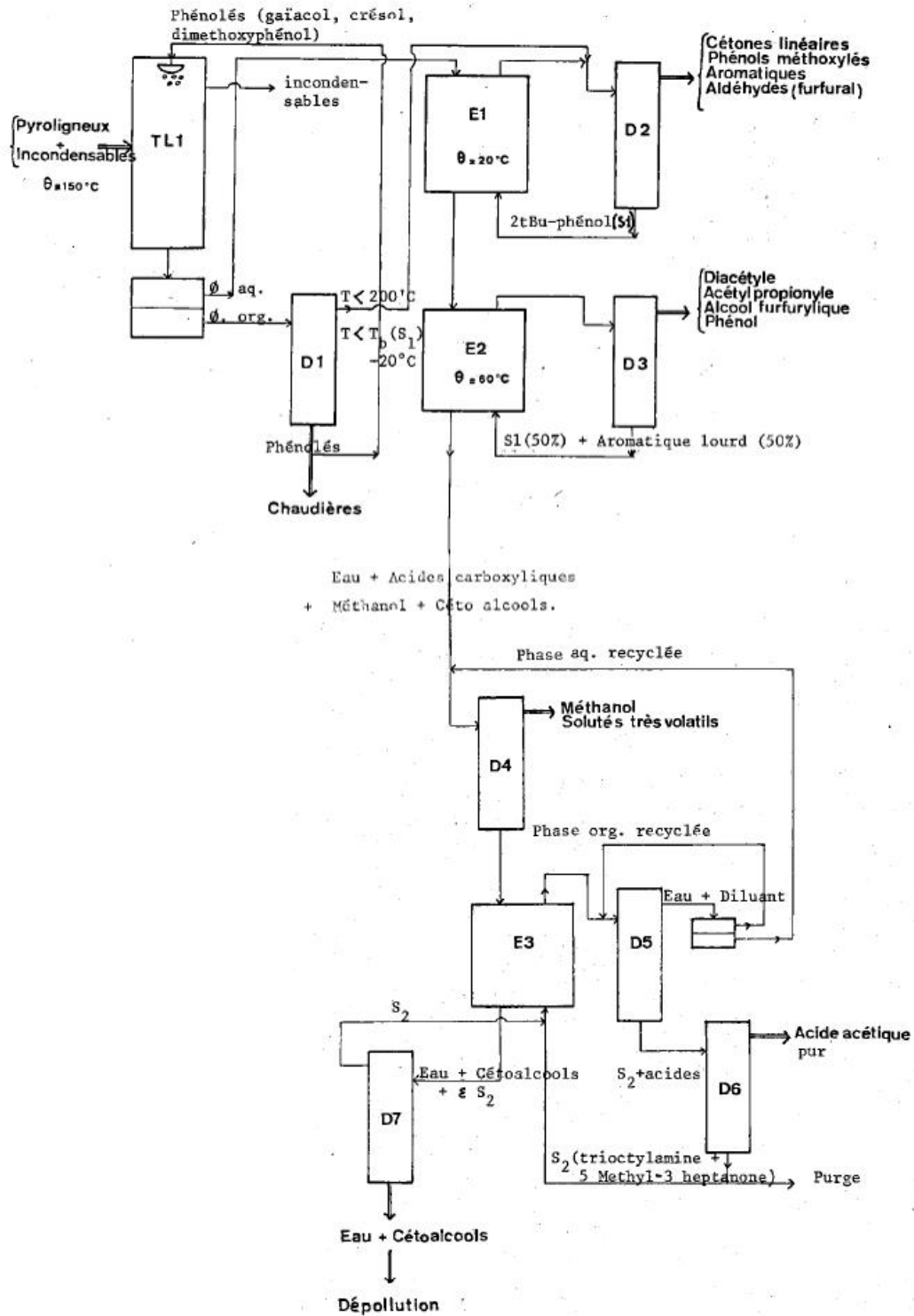


Figure III-11 : Schéma de procédé de valorisation des condensats de carbonisation pour l'extraction de l'acide acétique [13]

III.1.2.2. Conception de procédés de valorisation chimique de la phase aqueuse des huiles de pyrolyse

L'étude de conception de procédé de séparation des huiles de pyrolyse pour leur valorisation chimique réalisée par Vitasari et al. [16] est très complète, et fait référence à de nombreux articles de la même auteure [18]–[20]. L'objectif du procédé est d'extraire l'acide acétique, l'acétol et le glycolaldéhyde des huiles de pyrolyse. La première étape de ce schéma de procédé est le lavage à l'eau des huiles de pyrolyses. Deux phases sont obtenues, une phase organique et une phase aqueuse. La suite du procédé se focalise sur la phase aqueuse obtenue, alors que la phase organique a pour vocation d'être soit transformée en carburant soit utilisée directement pour la production de chaleur ou d'électricité. Ensuite la phase aqueuse subit une étape d'extraction liquide-liquide réactive avec un mélange trioctylamine + 2-éthyl-1-hexanol. Cette étape permet d'extraire les trois composés cibles de la phase aqueuse, qui sont ensuite isolés par des distillations successives (Figure III-12). La conception de ce procédé s'appuie sur des données expérimentales notamment en ce qui concerne les deux étapes d'extraction liquide-liquide [18]–[20].

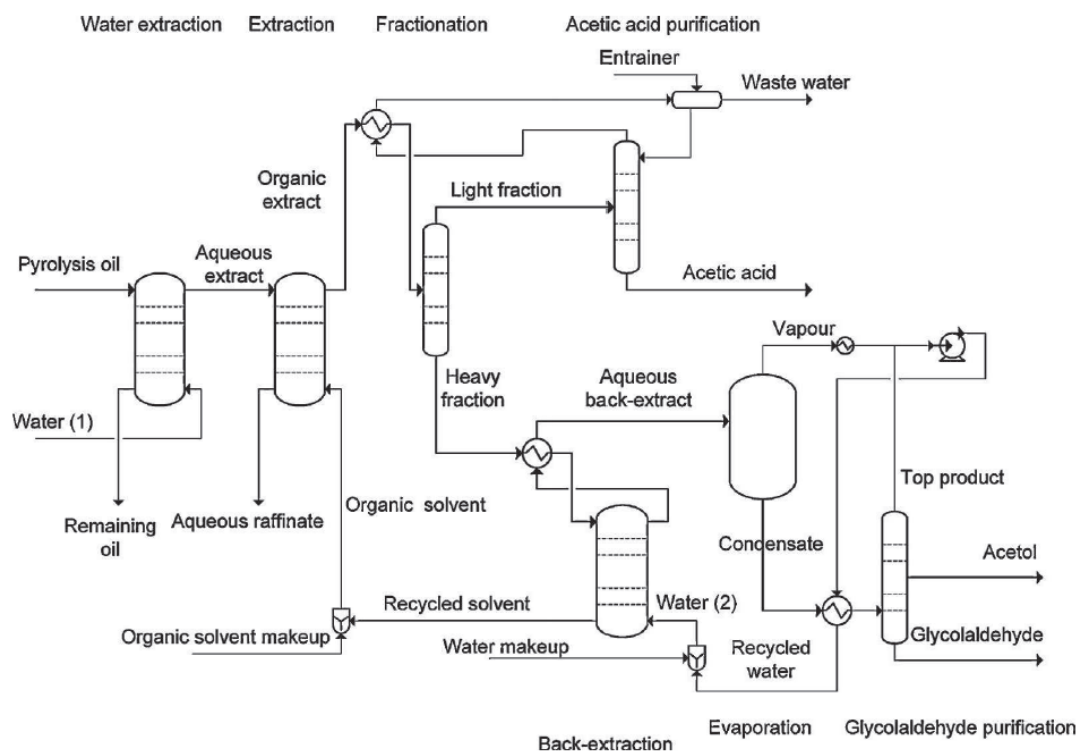


Figure III-12 : Schéma de procédé de séparation des huiles de pyrolyse pour la valorisation de l'acide acétique, de l'acétol et du glycolaldéhyde [16]

III.1.2.3. Valorisation chimique des condensats de torrefaction

L'étude réalisée par Detcheberry et al. concerne la valorisation chimique des condensats de torréfaction, et a fait partie du projet ANR INVERTO [14]. L'objectif du procédé est d'extraire un grand nombre de molécules d'intérêt des condensats de torréfaction (eugénol, furfural, acide acétique, glycolaldéhyde, formaldéhyde). La première étape de séparation est une condensation étagée qui permet d'une part de séparer les composés les plus lourds (sucres) et d'autre part les gaz incondensables de la biohuile. Les condensats de torréfaction sont des mélanges stables en phase

aqueuse et l'étape de lavage à l'eau proposée dans le schéma précédent (Figure III-12) n'a pas été nécessaire. Les solutés sont ensuite séparés de la phase aqueuse par extraction liquide-liquide avec de l'acétate d'éthyle. Les solutés sont ensuite séparés et purifiés par des distillations successives (Figure III-13).

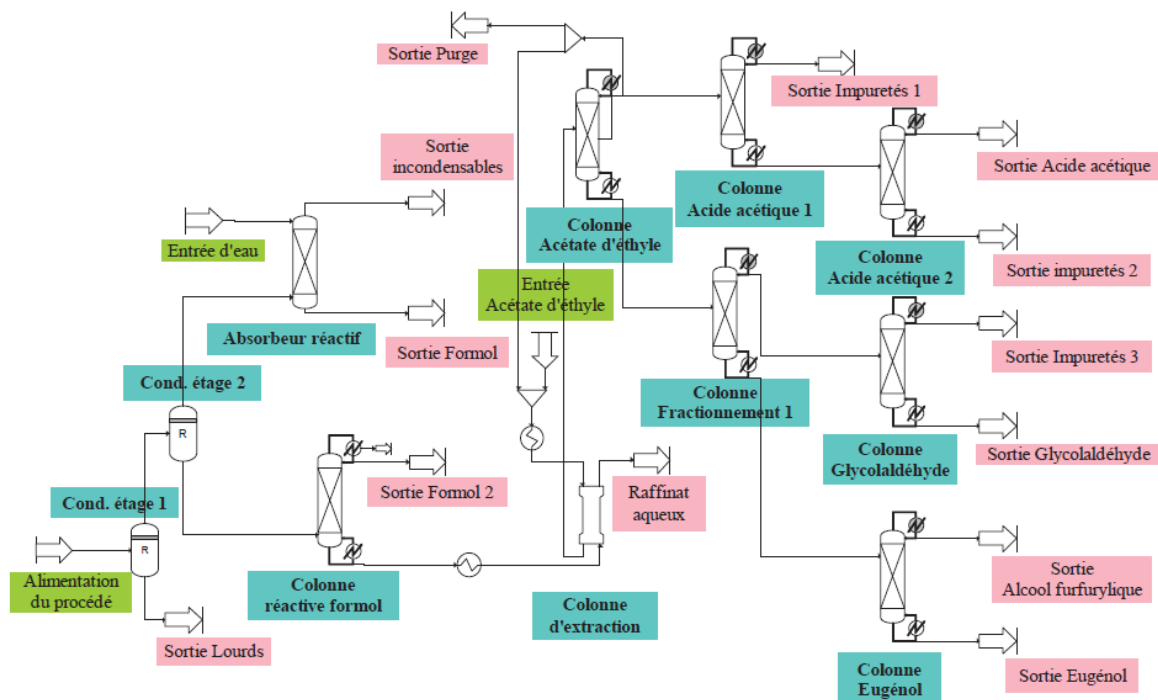


Figure III-13 : Schéma de séparation des condensats de torréfaction [14]

III.1.2.4. Extraction avec des liquides ioniques

L'objet de la thèse soutenue par X. Li et intitulée « Ionic liquids in separations: applications for pyrolysis oil and emulsion systems » concerne l'extraction de molécules d'intérêt de l'huile de pyrolyse, notamment du gaïacol, de l'acétol et de l'acide acétique [15]. Dans le chapitre 2 de cette thèse il est montré que l'extraction du gaïacol des huiles de pyrolyse par un liquide ionique (P666,14[N(CN)2]) a une très bonne efficacité. Le coût énergétique de l'extraction a été comparé à celui d'un procédé d'extraction liquide-liquide avec l'acétate d'éthyle. L'utilisation du liquide ionique permet de diviser la consommation énergétique par cinq. Cependant, l'huile de pyrolyse dans cette étude a été représentée comme un mélange de trois composés : eau, lévoglucosan et gaïacol. Ce mélange représentatif paraît très réducteur et ne tient pas compte de la variété des familles chimiques présente dans les huiles de pyrolyse. Il serait intéressant d'étudier le comportement des aldéhydes, cétones, acides, furanes et autres familles de molécules lors de l'extraction par liquide ioniques.

Dans le Chapitre 4 de cette thèse l'étude porte sur l'utilisation de différents solvants pour l'extraction de l'acétol, de l'acide acétique et du glycolaldéhyde de la phase aqueuse. La faisabilité de l'extraction et du recyclage de plusieurs liquides ioniques pour extraire ces composés d'un mélange représentatif de la phase aqueuse de l'huile de pyrolyse a été prouvée. L'efficacité de l'extraction par plusieurs liquides ioniques a été comparée à celle de l'extraction avec des amines (TOA), et les travaux expérimentaux ont montrés des résultats de coefficients de partages et de sélectivités similaires. Un

procédé de séparation d'un mélange d'eau, d'acide acétique, de glycolaldéhyde et d'acétol en deux étapes a été proposé. La première extraction avec le liquide ionique Hmim[B(CN)₄] permet d'isoler l'acide acétique et l'acétol, et la deuxième extraction avec le liquide ionique P666,14[Phos] permet de séparer le glycolaldéhyde de la phase aqueuse.

La thèse de Laetitia Cesari intitulée « Extraction de composés phénoliques à partir d'une biohuile de lignine » montre l'efficacité du liquide ionique [Choline][NTf₂] pour l'extraction des composés phénoliques de l'huile de pyrolyse de lignine [21].

III.1.2.5. Fractionnement par solvant des huiles de pyrolyse

Un article de Mohan et al. [17] recense plusieurs schémas de fractionnement des huiles de pyrolyse avec différents solvants. Ces schémas de fractionnement ont soit été créés pour l'isolation de composés phénoliques, soit dans un objectif d'analyse de la composition des huiles de pyrolyse. L'analyse des huiles de pyrolyse par GC-MS (chromatographie en phase gazeuse avec spectromètre de masse) est souvent impossible du fait du nombre important de composés et de l'incapacité des colonnes chromatographique à séparer tous les composés. L'une des solutions pour pouvoir analyser la composition des biohuiles est de réaliser un fractionnement de celles-ci. Différents solvants peuvent être utilisés pour séparer les différentes familles chimiques présentes dans les huiles de pyrolyse. Ainsi, l'analyse des différentes fractions d'huile de pyrolyse est plus aisée et la caractérisation chimique de celles-ci devient possible. Cependant, ces études ont également pour avantage de fournir des indications sur le comportement des biohuiles et des différentes familles chimiques qu'elles contiennent lors de la démixtion par ajout de solvants.

Une première étude a été réalisée sur des huiles de pyrolyse d'écorce de résineux produits sous vide [22]. La biohuile obtenue a subi des éluions successives avec des solvants de plus en plus polaires. Le Tableau III-3 recense les solvants utilisés, leurs polarités ainsi que les types de composés qu'ils ont retenus.

Tableau III-3 : Solvants utilisés pour le fractionnement de l'huile de pyrolyse obtenue sous vide d'écorce de résineux, avec les types de composés majoritaires extraits [22]

solvents	polarity index	applications
pentane	0.00	nonpolar to less-polar compounds (e.g., hydrocarbons, olefins)
benzene	3.0	less or moderately polar compounds (e.g., phenols and oxygenated compounds)
dichloromethane	3.4	less to moderately polar compounds (e.g., phenols and oxygenated compounds)
ethyl acetate	4.3	polar compounds (e.g., ketones and aldehydes)
methanol	6.6	strongly polar compounds (e.g., sugars and acids)

Une deuxième étude traite de la séparation du syringol par distillation sous vide des huiles de pyrolyse d'écorces de boulot [23]. La coupe de distillation sous vide contenant le plus de syringol a ensuite subi des extractions par solvants successives afin d'isoler le syringol. Les solvants utilisés sont le pentane, l'eau, le toluène et l'acétate d'éthyle, et le schéma de séparation est fourni dans la Figure III-14. On constate que la majeure partie du syringol, ainsi que d'autres composés phénoliques, se retrouvent dans la fraction extraite par le toluène.

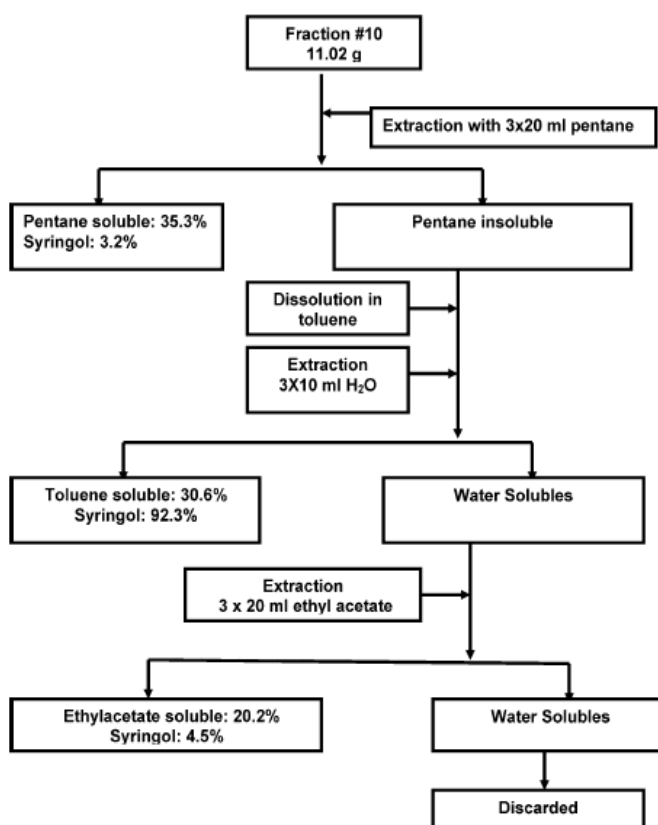


Figure III-14: Schéma de séparation du syringol de l'huile de pyrolyse ayant subi une première étape de distillation sous vide [23]

Le troisième schéma de séparation est proposé par le NREL (National Renewable Energies Laboratory) pour l'isolation de composés phénoliques pour la production de résines [24]. Les solvants utilisés sont successivement l'acétate d'éthyle, l'eau, le NaHCO_3 en solution aqueuse et l'acétate d'éthyle de nouveau. La Figure III-15 représente le schéma de séparation et on peut constater que les acides et les phénols peuvent être isolés grâce à ce schéma.

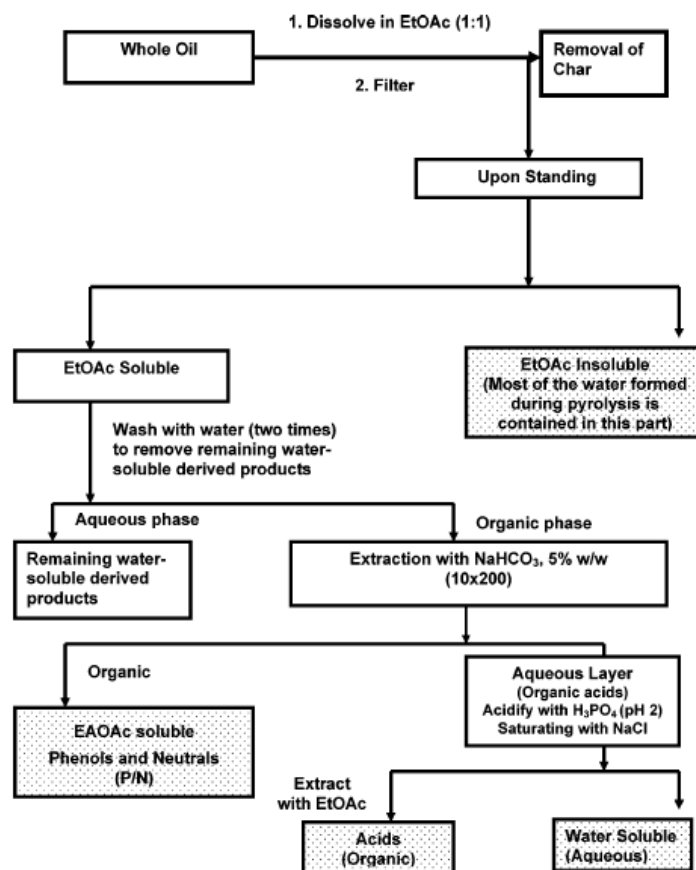


Figure III-15 : Schéma de séparation pour la production de résines phénoliques à partir de biohuile proposé par la NREL [24]

Le schéma de séparation proposé par Sipila et al. [25] a pour objectif de fractionner l'huile de pyrolyse afin de pouvoir analyser sa composition par GC-MS. Des huiles de pyrolyse provenant de différents types de biomasse ont ainsi pu être analysées. Les solvants utilisés sont l'eau et le diéthyl éther. La Figure III-16 représente le schéma de séparation. La fraction non soluble dans l'eau contient majoritairement des composés dérivés de la lignine. La fraction soluble dans l'eau et dans l'éther contient des acides, des alcools, des phénols, des aldéhydes, des cétones, des aldols et des furanes. La fraction soluble dans l'eau et insoluble dans l'éther contient majoritairement de l'eau et de faibles quantités d'acides, de furanes et d'aldols.

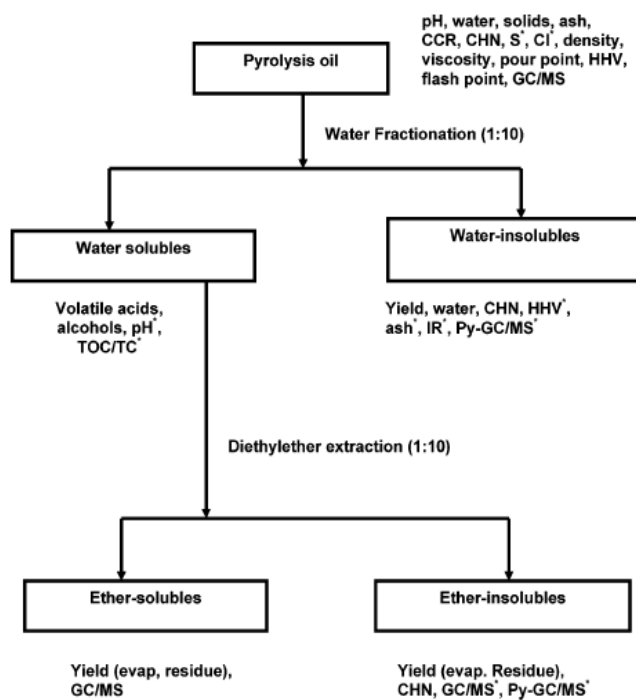


Figure III-16 : Schéma de fractionnement des huiles de pyrolyse pour leur caractérisation par GC-MS [25]

III.2. Schémas de procédés

L'objectif du procédé de raffinage des huiles de pyrolyse est de valoriser au maximum les composés présents (en tant que carburant ou que produits chimiques). Comme cela a été présenté dans le Chapitre II, les composés cibles sélectionnés sont l'acide acétique et l'acétol. La valorisation du furfural et des phénols sera également envisagée (II.3.2. Molécules cibles). Ces composés présentent un intérêt commercial et sont présents en quantité non négligeable dans les huiles de pyrolyse (de 3 à 10% en fonction du type de biomasse et des conditions de pyrolyse). Les objectifs du procédé de séparation seront de récupérer un maximum d'acétol et d'acide acétique, et de purifier l'ensemble des composés cibles à des puretés commerciales.

L'état de l'art sur les opérations unitaires de séparation a montré que les procédés d'adsorption et les procédés membranaires n'étaient pas adaptés aux huiles de pyrolyse. A l'inverse les procédés d'extraction liquide-liquide et d'extraction par fluide supercritique sont particulièrement adaptés au fractionnement des huiles de pyrolyse. La distillation est un procédé thermique qui lorsqu'elle atteint des températures importantes peut d'une part modifier la composition de la biohuile et d'autre part dégrader les équipements (formation de coke). La distillation ne sera donc pas utilisée sur la biohuile brute mais pourra être utilisée ultérieurement sur des flux de composés moins complexes et plus stables. La distillation sous vide peut également être envisagée lorsque la volatilité des composés à séparer est faible ou que les composés considérés sont thermiquement instables.

L'extraction liquide-liquide et la distillation, qui sont des opérations classiques de l'industrie chimique, ont été privilégiées. L'extraction par CO₂ supercritique a un bon potentiel pour le fractionnement de la biohuile. Cependant, le manque de données expérimentales nous a poussé à ne pas prendre en considération cette opération de séparation dans les schémas de procédés. La simulation d'extraction par fluide supercritique nécessite un nombre important de données, notamment sur les équilibres de phases et sur les masses volumiques. La mise en place et la réalisation de ce travail expérimental n'ont pas été réalisés par manque de temps. L'étude des équilibres de phases entre le CO₂ supercritique et les composés de la biohuile en phase aqueuse est néanmoins une perspective à envisager.

La première étape de séparation de la biohuile en sortie du réacteur de pyrolyse est particulièrement importante car elle détermine la quantité et la composition de la fraction des biohuiles destinée à la valorisation en tant que carburant et celles de la fraction destinée à la valorisation en tant que produits chimiques. Dans le cadre de cette étude, c'est également cette étape qui déterminera la composition quantitative du mélange représentatif de l'huile de pyrolyse. Comme nous l'avons vu dans l'état de l'art, deux principaux procédés de fractionnement sont envisageables : la condensation étagée et le lavage à l'eau [14], [16]. L'un des avantages de la condensation étagée par rapport au lavage à l'eau est qu'elle permet de séparer les sucres de l'eau. La fraction lourde est composée majoritairement de dérivés de la lignine (lignine pyrolytique, phénols, gâiacols...) et de sucres. Les autres familles chimiques (acides, aldols, cétones, aldéhydes, alcools, furanes) sont présentes en faible quantité. La fraction légère est composée majoritairement d'eau avec des acides, des aldéhydes, des cétones, des aldols. Les furanes et les phénols sont présents en plus faible quantité. Un autre avantage de la condensation étagée est qu'elle permet de limiter le nombre d'opérations unitaires. Le lavage à l'eau

nécessite une première étape de condensation suivie des équipements d'extraction. De plus, même si le solvant utilisé (l'eau) est peu cher, il doit être purifié et recyclé en aval. Les inconvénients de la condensation étagée par rapport au lavage à l'eau sont d'une part une perte en composés cible plus importante (acides et aldols notamment), et d'autre part un risque de formation de coke dans les équipements de condensation. Plus la température du premier étage de condensation est faible, moins il y a de risque de cokéfaction, mais plus la perte en composés cibles est importante.

La condensation étagée a finalement été choisie comme première étape de séparation afin d'éviter la présence de sucres dans le flux à traiter [26], [27]. Le Tableau III-4 est issu d'une étude de Conrad et al. [26] sur la condensation étagée des huiles de pyrolyse. La température du premier étage de condensation varie entre 87°C et 115°C et la température du second étage de condensation est fixée à 2°C à l'aide de glycol. Les compositions des deux phases obtenues ont été analysées par GC-MS. Le Tableau III-4 fournit la composition massique par famille chimique de la biohuile brute et des fractions légères de condensation à deux températures. On constate une différence significative de la composition massique en fonction de la température de condensation, notamment au niveau de l'eau, des phénols et des cétones. On constate aussi que la teneur en phénols est significativement réduite dans la phase légère de la condensation étagée, et par conséquent, le mélange représentatif utilisé doit être adapté. En comparaison avec le mélange initialement prévu, la quantité de phénol et de gâïacol doit être réduite et la quantité d'eau doit être augmentée.

Tableau III-4 : Composition par famille chimique de la biohuile brute et de la fraction légère lors de la condensation étagée à 115°C et à 87°C [26]

Température de condensation	2°C (biohuile brute)	87°C	115°C
Ratio massique par rapport à la biohuile brute	100,0%	55,0%	77,0%
Eau	49,9%	75,4%	63,1%
Acides	6,9%	7,5%	8,6%
Alcools	1,1%	1,7%	1,2%
Aldéhydes	0,4%	0,1%	0,5%
Cétones	6,3%	5,8%	8,1%
Phénols	4,7%	0,4%	3,7%
Sucres	1,6%	0,0%	0,7%
Non détectables par GC	29,1%	8,4%	13,9%

Pour la conception du procédé de bioraffinage certaines règles généralement appliquées en génie de procédés pour la séparation de composés ont été prise en considération. Voici les règles retenues concernant notre étude d'après Turton et al. [28] :

- La distillation doit être privilégiée sauf si la volatilité relative des composés est trop proche ou si la chaleur latente de vaporisation du composé léger est trop importante,
- Considérer l'extraction comme un bon choix pour séparer un liquide d'un autre,
- Séparer le constituant le plus présent en premier pour réduire la taille des opérations en aval,
- Pour la distillation, séparer le produit avec l'énergie de vaporisation la plus élevée en premier, afin de réduire les énergies de chauffage et de refroidissement en aval,
- Ne pas recombinaer deux flux séparés,

- Commencer la séparation par les constituants les plus facilement séparables (par un écart important de leurs propriétés physico-chimiques),
- Ne rajouter un constituant que si nécessaire, et recycler les constituants ajoutés en minimisant les pertes,
- Ne pas trop purifier les produits qui ne le nécessitent pas.

Dans le cas de cette étude, l'eau est le composé le plus présent dans le mélange à traiter, et c'est un composé avec une chaleur latente de vaporisation particulièrement élevée. Les extractions liquide-liquide sont donc privilégiées pour séparer l'eau des solutés. Comme il a été vu dans l'état de l'art l'utilisation de différents solvants peut aboutir à différents fractionnements de la biohuile. Par exemple la polarité des solvants a une grande influence sur le type de composés extraits [22].

Deux schémas de procédé sont envisagés et sont représentés dans les Figures III-17 et III-18.

- Schéma 1 : Première extraction par solvant apolaire pour séparer les phénols, les furanes et les aldéhydes/cétones (solvant 1), puis seconde extraction par solvant polaire pour séparer les autres composés organiques de l'eau (solvant 2). Des distillations sont utilisées pour la régénération des solvants et pour le fractionnement des extraits.
- Schéma 2 : Séparation de l'ensemble des composés organiques de l'eau grâce à un solvant polaire (solvant 2 ou autre), puis séparation des composés par distillation.

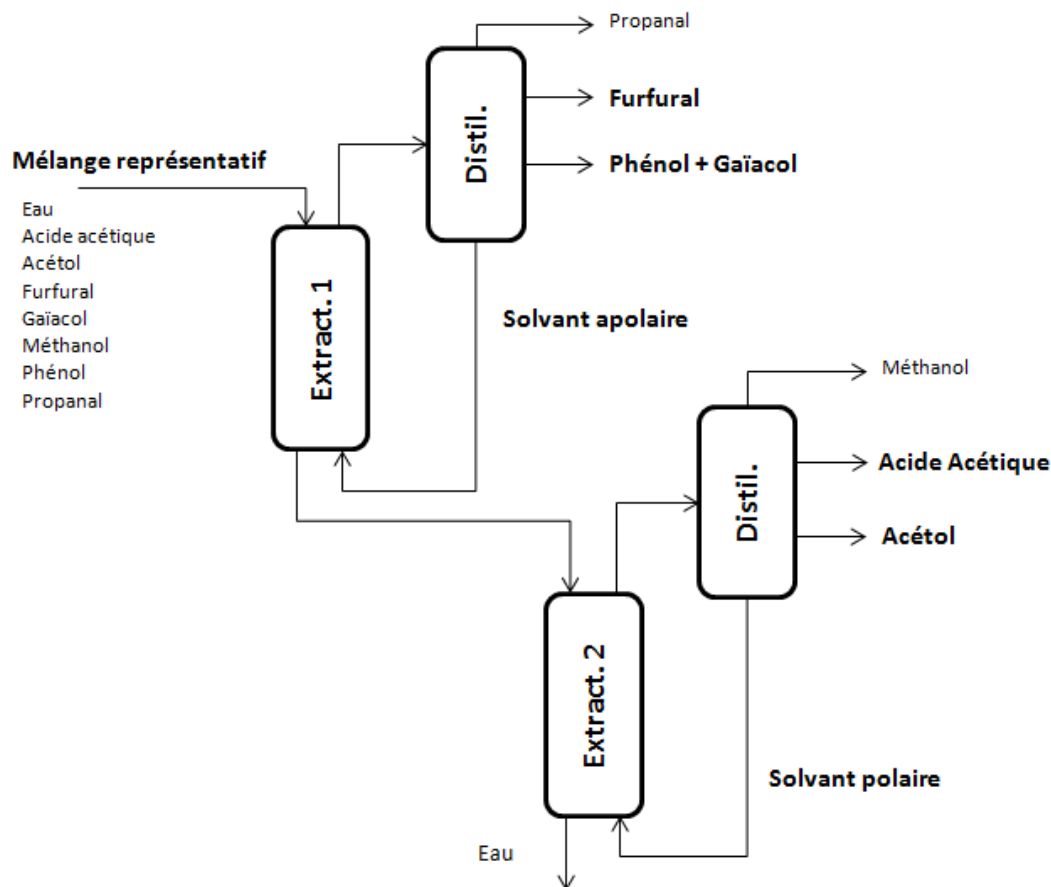


Figure III-17 : Schéma de fractionnement des huiles de pyrolyse n°1

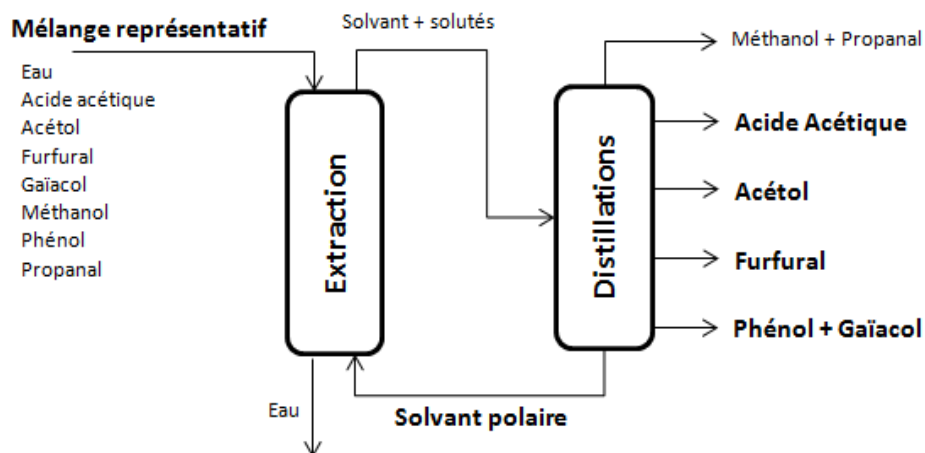


Figure III-18 : Schéma de fractionnement des huiles de pyrolyse n°2

Il est nécessaire de sélectionner des solvants adaptés à ces schémas de procédé. La méthodologie de sélection de solvant ainsi que le choix final de ceux-ci sont présentés dans la partie suivante.

La faisabilité technique et la comparaison de ces deux schémas de séparation seront ensuite étudiées dans le Chapitre VI. L'objectif sera dans un premier temps de déterminer si ces schémas de séparation permettent d'isoler les composés cibles avec la pureté désirée, et avec quel taux de récupération. Ces schémas de procédé seront simulés et optimisés, et des bilans matières et énergétiques seront calculés. Ces schémas de procédés seront comparés sur des aspects technico-économiques (taux de récupération de composés cibles, débits de solvants, coût énergétique, investissements...).

III.3. Sélection de solvants

La sélection d'un solvant adapté est un travail essentiel de la conception de procédés. Ce travail peut être particulièrement long et coûteux et c'est un élément important à intégrer à la méthodologie globale d'optimisation d'une bioraffinerie. Une méthode de sélection de solvant a été développée dans le cadre de cette thèse. Elle est fondée sur des données issues de la littérature, sur l'utilisation de modèles prédictifs ainsi que sur une étude expérimentale. Dans cette partie, une fois les critères de sélection de solvants définis, la méthode de screening de solvants sera détaillée et les résultats obtenus seront exposés. Le principe de la méthode de sélection de solvant est décrit dans la Figure III-19. Cette méthode comporte 5 étapes et repose principalement sur les propriétés d'équilibres de phases des composés du mélange représentatif et des solvants.

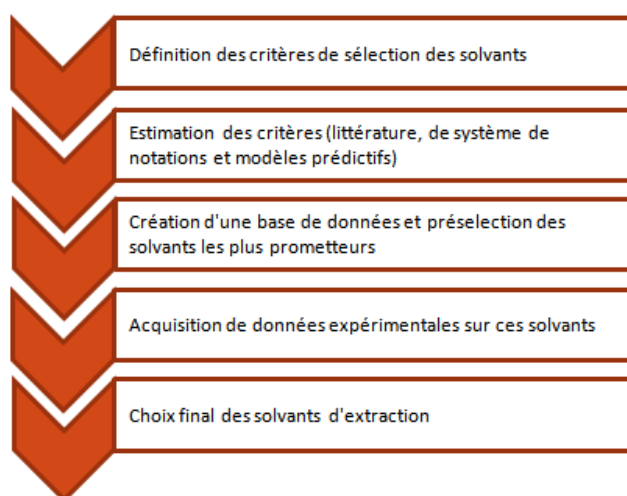


Figure III-19 : Méthode de sélection de solvants

III.3.1. Critères de sélection

La sélection d'un solvant d'extraction repose sur plusieurs critères :

- Des propriétés physico-chimiques (viscosité, tension superficielle, température d'ébullition) importantes pour le dimensionnement du procédé,
- L'efficacité du solvant pour l'extraction des molécules cibles,
- La dangerosité afin de réduire autant que possible l'impact du procédé sur l'environnement et sur la santé humaine,
- Les aspects économiques.

III.3.1.1. Critères physico-chimiques

Les critères physico-chimiques présentés dans le Tableau III-5 permettent de définir un solvant avec des propriétés limitant les contraintes de dimensionnement.

Tableau III-5 : Critères physico-chimiques de sélection de solvants

Critères physico-chimiques	Valeurs (unités)
Viscosité dynamique	< 5 (cP)
Tension interfaciale	Entre 5 et 25 (mN/m)
Température d'ébullition	> 60°C
Hydrosolubilité	< 100 g / kg







La tension interfaciale doit être suffisamment importante pour garantir la coalescence des émulsions et suffisamment faible pour permettre la dispersion d'une phase dans l'autre afin de garantir les transferts de matières pour atteindre les équilibres liquide-liquide. Une viscosité dynamique faible favorise le transport du produit, notamment en réduisant les pertes de charges. Cela permet également d'avoir des coefficients de transfert de matière élevés. La température d'ébullition doit être suffisamment élevée pour limiter les pertes de solvant par évaporation, qui représentent un danger industriel et humain. Une solubilité avec le liquide d'alimentation inférieure à 10% permet de garantir la démixtion du mélange, de limiter la perte en solvant et d'obtenir des coefficients de partage élevés lors des équilibres liquide-liquide. Ici, les solvants sont utilisés pour extraire des composés en phase aqueuse donc l'hydrosolubilité sera prise en considération. Ces critères physico-chimiques sont obtenus par des mesures expérimentales et sont disponibles dans la littérature pour de nombreux solvants.

III.3.1.2. Dangerosité

L'un des objectifs du développement des bioraffineries est de limiter l'impact de l'utilisation des carburants sur la santé et sur l'environnement. Par soucis de cohérence avec la philosophie de ce projet, des critères de dangerosité du procédé de bioraffinage doivent être pris en compte (toxicité, impact environnemental...). La classification de la dangerosité des produits est normée et internationale, à l'aide du système GHS (Globally Harmonized System) [29]. Il y a 9 classes de dangerosité, et les solvants peuvent être concernés par 6 d'entre elles : inflammabilité, corrosivité, toxicité aigüe, irritant, CMR (Cancérigène, Mutagène, Reprotoxique), dangerosité pour l'environnement.

Pour chaque classe, il existe plusieurs catégories de dangerosité qui sont répertoriées en Annexe C. Une description des différentes classes de dangerosité est présentée dans le Tableau III-6 [29].

Tableau III-6 : Catégorie de dangerosité des solvants

Code	Sigle	Nom	Description
SGH02		Inflammable	-
SGH05		Corrosif	Corrosif pour les métaux ou pour la peau
SGH06		Toxique	Toxicité aigüe, Rend SGH07 facultatif
SGH07		Toxique, Irritant, Sensibilisant, Narcotique	-
SGH08		Cancérogène, Mutagène, Reprotoxique (CMR)	Risques présumés ou avérés, pour expositions unique ou répétées
SGH09		Danger pour l'environnement	Milieu aquatique ou couche d'ozone

Un système de notation de la dangerosité a été mis en place afin de pouvoir classer les solvants. Pour chacune des classes de dangerosité un certain nombre de points est attribué en fonction de la catégorie, et la note globale de dangerosité du solvant est la somme des points obtenus dans chacune des classes. Le Tableau III-7 explicite la notation choisie.

Tableau III-7 : Notation de la toxicité et de la dangerosité des solvants

Code	Catégorie 1	Catégorie 2	Catégorie 3	Catégorie 4	Catégorie 5
SGH02	1	0,5	0	0	-
SGH05	2	-	-	-	-
SGH06	3	3	2	-	-
SGH07	1	0,5	0,5	0,5	0,5
SGH08	2	2	-	-	-
SGH09	3	3	2	2	-

Par exemple l'acétate d'amyle est un liquide très inflammable (SGH02 catégorie 2), provoque des irritations de la peau et des yeux (SGH07 catégorie 2), et cause des dommages aux organes suite à une exposition prolongée ou répétée (SGH08 catégorie 1). Son « score de toxicité » sera donc 3 (=0,5+0,5+2).

Ce choix de notation a été réalisé afin d'éviter notamment les composés ayant un impact irréversible sur la santé ou sur l'environnement. Une note de maximale a été attribuée aux composés ayant une toxicité aigüe (SGH06) et ayant un impact environnemental néfaste (SGH09). Pour les composés appartenant aux catégories 1 et 2 de la classe SGH06, les effets peuvent être mortels, la note est donc

plus élevée que pour la catégorie 3. Dans la classe SGH09, une différenciation est faite entre les composés nuisibles pour l'environnement (catégories 3 et 4) et les composés toxiques pour l'environnement (catégories 1 et 2). Les composés de la classe SGH05 ont une note inférieure car leurs effets sur la santé humaine ne sont pas mortels et leurs effets sur les matériaux relèvent d'une problématique économique. Les composés de la classe SGH08 ont également une note de 2 car leurs effets néfastes sur la santé humaine apparaissent après une exposition prolongée ou répétée. Les composés des classes SGH02 et SGH05 (inflammables et irritants) ont une note encore inférieure car leurs effets sont moins néfastes.

Ce système de notation a été créé pour être utilisé dans le cadre de cette étude pour le classement des solvants par dangerosité, il peut être amené à être modifié.

III.3.1.3. Aspects économiques

Le prix d'un solvant est évidemment un critère déterminant pour l'optimisation économique des procédés de séparation. Le prix de vente industriel des solvants les plus courants peut être obtenu dans la littérature, cependant, ce n'est pas le cas de la plupart des solvants considérés. Afin de pouvoir comparer le prix des solvants et d'effectuer un classement, les prix de vente sur la plateforme de vente de produits chimiques Sigma Aldrich ont été considérés [30]. Ces valeurs sont très éloignées des prix pouvant être obtenus à l'échelle industrielle mais donnent une première approximation pour le classement de prix dans le cadre du screening de solvants.

III.3.1.4. L'efficacité

III.3.1.4.1. Coefficient de partage

Le coefficient de partage est le rapport de la concentration massique du soluté i dans la phase organique et de sa concentration massique dans la phase aqueuse. Il détermine la capacité d'extraction du solvant. Plus il est grand, plus la proportion relative de soluté dans l'extrait est importante et donc plus le soluté sera facilement extrait (nombre d'étages, débit de solvant...).

$$K_i = \frac{w_i^{org}}{w_i^{aq}} \quad (3)$$

III.3.1.4.2. Sélectivité

La sélectivité d'un solvant pour séparer un composé i d'un composé j est le rapport du coefficient de partage du composé i et du coefficient de partage du composé j . La sélectivité est analogue à la volatilité relative en distillation. Plus la sélectivité est proche de 1 plus la séparation est difficile.

$$\beta_{i/j} = \frac{w_i^{org}/w_j^{org}}{w_i^{aq}/w_j^{aq}} = K_i/K_j \quad (4)$$

III.3.1.4.3. Perte en solvant

La perte en solvant est la concentration de solvant dans le résidu. L'objectif est de minimiser cette perte pour que le recyclage du solvant soit le plus efficace possible et que l'appoint en solvant

nécessaire pour la séparation soit minimisé. Ce critère est lié à l'hydrosolubilité du solvant (dans le cas où il s'agit d'extraire une molécule en phase aqueuse).

$$Sl = w_{solv}^{aq} \quad (5)$$

III.3.1.4.4. Volatilité relative

La volatilité relative du solvant et des solutés extraits doit être la plus grande possible afin de faciliter la régénération du solvant par distillation.

$$\alpha_{i/j} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} \quad (6)$$

L'acquisition de ces critères d'efficacité nécessitent des données expérimentales, et de fait un travail qui peut être long et coûteux, surtout si le nombre de couple solvant/soluté est important. Certains modèles thermodynamiques peuvent nous fournir une estimation de ces paramètres. Cela va permettre d'avoir un classement préliminaire de l'efficacité des solvants et d'identifier les systèmes pour lesquels un travail expérimental est nécessaire.

III.3.1.5. Méthode de sélection

L'objectif du screening de solvant est de sélectionner un solvant adapté à un schéma de procédé. Les critères physico-chimiques détaillés précédemment doivent impérativement être respectés et une base de données a été créée avec les solvants respectant ces critères. Il est ensuite nécessaire de trouver un compromis entre les critères d'efficacité, les critères de dangerosité et le critère économique. La Figure III-20 représente la méthode de screening de solvants.

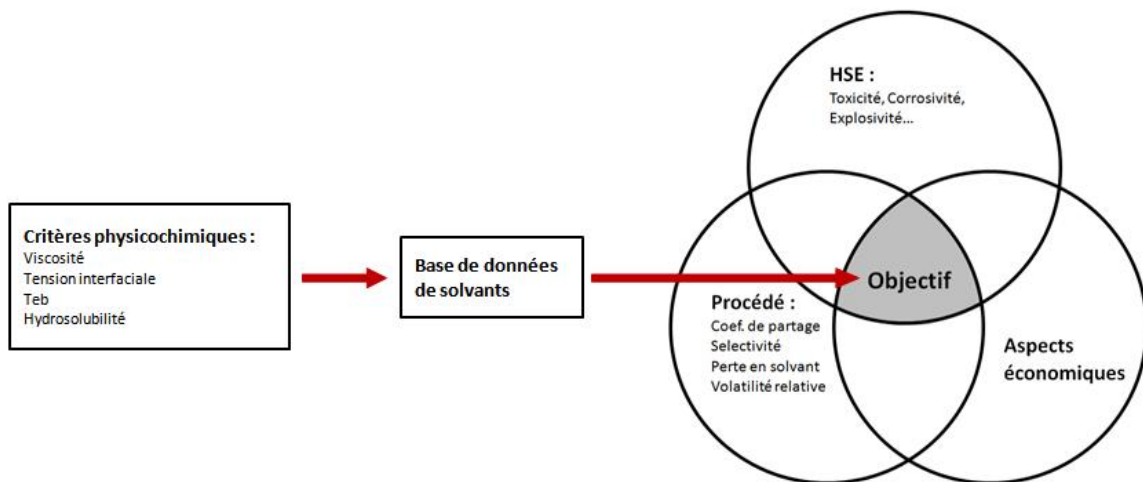


Figure III-20 : Critères de sélection des solvants

III.3.2. Estimation des critères

Les critères physico-chimiques sont issus de la littérature, les critères de dangerosité et économiques sont estimés comme décrit précédemment. La méthode d'estimation des critères d'efficacité est décrite ci-dessous.

Afin d'estimer les critères d'efficacité une approche gamma-phi a été utilisée. Cette approche implique l'utilisation à la fois du coefficient de fugacité pour décrire la non-idéalité de la phase vapeur et du coefficient d'activité pour décrire la non-idéalité de la phase liquide. Plus de détails sont disponibles dans le Chapitre V (V.1. Modélisation thermodynamique). Les équations qui définissent les équilibres liquide-liquide et liquide-vapeur reposent sur l'égalité des potentiels chimiques et de fait sur l'égalité des fugacités des différents constituants dans chacune des phases. Nous considérons les équations (7) et (8) pour les équilibres liquide-liquide et liquide-vapeur respectivement.

$$x_i^{org} \cdot \gamma_i^{org} = x_i^{aq} \cdot \gamma_i^{aq} \quad (7)$$

$$y_i \varphi_i P = x_i \gamma_i f_i^{0L} \quad (8)$$

où P est la pression totale, y_i est la fraction molaire du composant i dans la phase vapeur, φ_i est le coefficient de fugacité utilisé pour décrire la non-idéalité de la phase vapeur, x_i est la fraction molaire du composant i dans la phase liquide, γ_i est le coefficient d'activité utilisé pour décrire la non-idéalité de la phase liquide, et f_i^{0L} est la fugacité du composé pur en phase liquide dans les mêmes conditions de T et P . L'exposant org renvoie à la phase liquide organique et l'exposant aq renvoie à la phase liquide aqueuse. MW désigne la masse molaire, et P^{sat} la pression de vapeur saturante.

Le calcul préliminaire des critères d'efficacité repose sur l'hypothèse d'une dilution importante des solutés dans la phase organique et dans la phase aqueuse. Le modèle du gaz parfait a été appliqué sur la phase vapeur. Les approximations suivantes sont utilisées :

$$\begin{aligned} x_{solv}^{org} &= 1 & x_{eau}^{aq} &= 1 & MW_{org} &= MW_{solv} & MW_{aq} &= MW_{eau} \\ \gamma_{solv}^{org} &= 1 & \gamma_{eau}^{aq} &= 1 & \gamma_i^{org} &= \gamma_i^{\infty org} & \gamma_i^{aq} &= \gamma_i^{\infty aq} \\ \varphi_i &= 1 \end{aligned}$$

Les proportions de solvant dans la phase organique et la proportion d'eau dans la phase aqueuse est supposée égale à 1. La masse molaire de la phase organique est supposée égale à celle du solvant et celle de la phase aqueuse à celle de l'eau. Le coefficient d'activité de l'eau dans la phase aqueuse et du solvant dans la phase organique est supposé égal à 1. Les coefficients d'activité des solutés dans les phases aqueuses et organiques sont supposés égaux aux coefficients d'activité à dilutions infinie. Le coefficient de fugacité des composés en phase vapeur est supposé égal à 1 (gaz parfait). Ainsi, les critères d'efficacité peuvent être calculés à l'aide des coefficients d'activité à dilution infinie des composés dans l'eau et dans les différents solvants.

$$K_i = \frac{w_i^{org}}{w_i^{aq}} = \frac{x_i^{org}}{x_i^{aq}} \cdot \frac{MW_{aq}}{MW_{org}} = \frac{\gamma_i^{aq}}{\gamma_i^{org}} \cdot \frac{MW_{aq}}{MW_{org}} \approx \frac{\gamma_i^{\infty aq}}{\gamma_i^{\infty org}} \cdot \frac{MW_{eau}}{MW_{solv}} \quad (9)$$

$$\beta_{i/j} = K_i/K_j \approx \frac{\gamma_i^{\infty aq} \cdot \gamma_j^{\infty org}}{\gamma_i^{\infty org} \cdot \gamma_j^{\infty aq}} \quad (10)$$

$$Sl = w_{solv}^{aq} = x_{solv}^{aq} \cdot \frac{MW_{solv}}{MW_{eau}} \approx \frac{1}{\gamma_{solv}^{\infty aq}} \cdot \frac{MW_{solv}}{MW_{eau}} \quad (11)$$

$$\alpha_{i/S} = \frac{y_i/x_i}{y_s/x_s} = \frac{\gamma_i/P_i^{sat} \cdot \varphi_i}{\gamma_s/P_s^{sat} \cdot \varphi_s} \approx \gamma_i^{\infty} \frac{P_s^{sat}}{P_i^{sat}} \quad (12)$$

Plusieurs modèles existent pour la détermination des coefficients d'activité à dilution infinie, et étant donné le grand nombre de solvants considérés il est nécessaire d'avoir un modèle entièrement prédictif avec une méthode de calcul rapide. Quatre modèles thermodynamiques ont été envisagés pour le calcul des coefficients d'activité à dilution infinie.

III.3.2.1. COSMO

COSMO est une famille de modèles prédictifs qui combine la thermodynamique statistique et la chimie quantique avec l'utilisation des "sigma profiles" (densité de charge autour des molécules en fonction de sa structure électronique). Ce modèle n'a pas été utilisé dans le cadre de cette étude mais il peut être adapté aux molécules considérées et il serait intéressant de l'étudier. Il est de plus en plus utilisé dans l'industrie et dans la recherche pour estimer les comportements thermodynamiques des molécules de la biohuile [31], [32]. Néanmoins de nombreuses questions subsistent quant à la pertinence et la qualité des résultats obtenus.

III.3.2.2. Simulation moléculaire

La simulation moléculaire permet d'estimer les équilibres de phases à partir de la géométrie des molécules, des forces d'interactions et des lois statistiques [33]. Cette méthode a été écartée du cadre de cette étude par manque de moyens et de temps.

Il serait intéressant de déterminer la performance de la simulation moléculaire quant à la prédiction des équilibres liquide-liquide pour le type de systèmes considérés. Il faudrait également estimer le temps de calcul nécessaire pour obtenir ces prédictions car les calculs de simulation moléculaire peuvent être particulièrement longs, ce qui peut constituer un frein à la mise en place d'une méthode de screening de solvant.

III.3.2.3. Méthode des sphères de Hansen

Cette méthode repose sur la méthode développée par Scatchard et Hildebrand qui estime qu'une molécule est plus soluble dans un solvant qu'un autre lorsque les paramètres de solubilité sont proches. La méthode de Hansen [34] permet d'estimer la solubilité d'un composé dans un autre ainsi que de déterminer le coefficient d'activité. Elle repose sur la comparaison des énergies de cohésion solvant-soluté (énergie due aux forces de dispersion, aux interactions dipôle permanent – dipôle permanent et aux liaisons hydrogènes). Les coefficients d'activités sont calculés selon l'équation (13) et le paramètre de solubilité χ_{12} est estimé grâce aux paramètres de solubilité de Hansen (Eq. 14).

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + 1 - \frac{\varphi_1}{x_1} + \chi_{12} \varphi_2^2 \quad (13)$$

$$\varphi_i = \frac{V_i x_i}{\sum V_j x_j} \quad (14)$$

$$\chi_{12} = \frac{V}{RT} [(\delta_{D2} - \delta_{D1})^2 + (\delta_{P2} - \delta_{P1})^2 + 0,25(\delta_{H2} - \delta_{H1})^2] \quad (15)$$

Où V est le volume molaire du mélange, V_i est le volume molaire du composé i , x_i est la fraction molaire du composé i , T est la température, R est la constante des gaz parfait, δ_D , δ_P et δ_H sont les paramètres de solubilité de Hansen des composés. Les paramètres δ_D , δ_P et δ_H sont respectivement liés aux forces de dispersion, aux interactions dipôle permanent – dipôle permanent et aux liaisons hydrogènes.

Une base de données contenant de nombreux composés chimiques est disponible avec le logiciel HSPiPTM et fournit les paramètres de solubilité d'environ dix mille solvants. Cette méthode a été envisagée afin d'effectuer un classement qualitatif des coefficients de partage des composés de la biohuile.

III.3.2.4. UNIFAC

Le modèle UNIFAC [35] est un modèle de composition locale entièrement prédictif qui utilise la méthode de contribution de groupes pour prédire les coefficients d'activité. Le coefficient d'activité comporte deux parties : la partie combinatoire (taille et géométrie des molécules, aspects entropiques fondés sur la méthode de Flory), et une partie résiduelle (interactions énergétiques). Pour le calcul du coefficient d'activité résiduel, chaque molécule est considérée comme un assemblage de groupes fonctionnels. Les paramètres d'interaction binaires entre les groupes fonctionnels sont ensuite utilisés et il n'est donc pas nécessaire d'avoir des données expérimentales. Ce modèle n'est applicable que si les paramètres d'interactions de groupes sont disponibles.

Le modèle UNIFAC Modifié (Dortmund, 1993) [36] a été privilégié car il représente mieux les équilibres liquide-liquide que le modèle UNIFAC original (1979) pour le type de composés pris en compte dans l'étude. Par exemple, le modèle UNIFAC original ne calcule pas de démixtion entre l'eau et le phénol. Le modèle UNIFAC-LL est une version du modèle UNIFAC pour laquelle les coefficients d'interaction binaires de groupes fonctionnels sont régressés sur des données d'ELL [37]. Ce modèle a également été envisagé mais les paramètres d'interactions binaires n'existent que pour trop peu de groupes fonctionnels, il a donc été écarté. L'Annexe D montre la liste des paramètres d'interactions binaires de groupe disponibles.

III.3.2.5. Choix de la méthode d'évaluation des critères d'efficacité

Une évaluation de la prédiction des critères d'efficacité par le modèle des sphères de Hansen et par le modèle UNIFAC modifié (Dortmund) a été réalisée afin de choisir entre ces deux modèles pour le screening de solvants. Les coefficients de partage de l'acide acétique et du phénol calculés par ces deux modèles ont été comparés à des données expérimentales disponibles dans la littérature.

Pour l'acide acétique les solvants étudiés sont l'acétate de butyle [38], le 1-heptanol [39], le phtalate de diméthyle et le phtalate de diéthyle [40], l'acétate d'éthyle [41], le diisopropyle éther, le 2-éthylhexanol, l'acétate d'isopropyle et le MIBK [42], l'acétate de cyclohexyle [43], le 1-pentanol [44] et le 2-pentanol [45].

Pour le phénol, les solvants étudiés sont l'acétate de butyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate d'isopropyle, l'acétate de cyclohexyle, le benzène, l'éthylbenzène, l'acide nonanoïque, l'acétate d'isoamyle [46], et la 3-pentanone [47].

Les Figures III-21 à III-24 présentent les coefficients de partages calculés par les deux modèles en fonction des coefficients de partage expérimentaux pour l'acide acétique et le phénol avec les solvants cités précédemment. Pour les coefficients de partage de l'acide acétique, on observe une bonne corrélation linéaire entre les données expérimentales et les données calculées avec le modèle UNIFAC modifié (Dortmund) et le modèle de Hansen. On observe cependant un important écart entre les données calculées et les données expérimentales, particulièrement avec le modèle de Hansen (écart avec la première bissectrice). Pour les coefficients de partage du phénol on observe une bonne corrélation entre les données expérimentales et les valeurs calculées par le modèle UNIFAC modifié (Dortmund), mais une mauvaise corrélation avec les valeurs calculées par le modèle de Hansen.

Le modèle de Hansen ne semble pas adapté aux types de composés considérés. Cela vient entre autre du fait que ce modèle a été développé pour décrire les équilibres de phases incluant des couples polymères/solvants. Les molécules considérées ont une taille bien inférieure à ce type de composés. Le modèle UNIFAC modifié (Dortmund) a été retenu. Ce modèle prédictif peut fournir une indication qualitative sur les coefficients de partage, ce qui permet de classer les solvants, mais il n'est pas à même de fournir une indication quantitative.

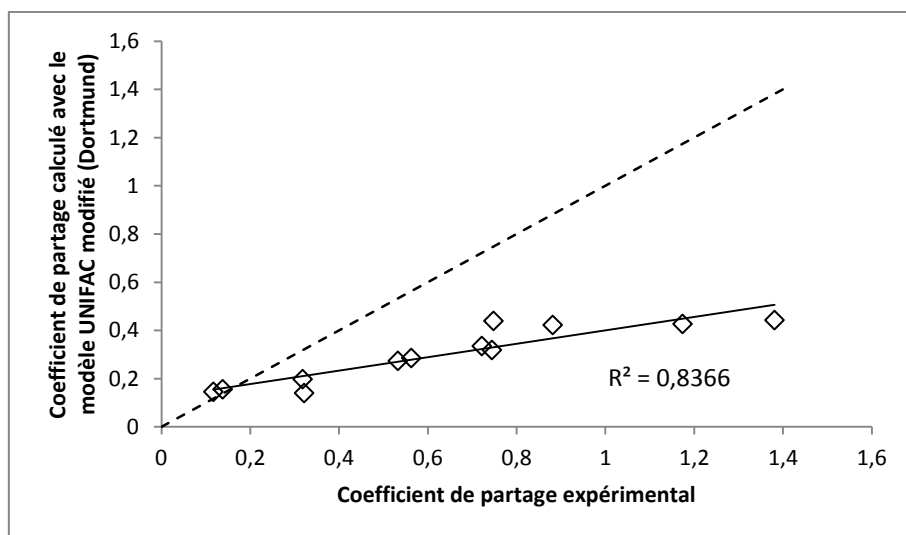


Figure III-21 : Coefficients de partage calculés par le modèle UNIFAC modifié (Dortmund) en fonction du coefficient de partage expérimental de l'acide acétique entre l'eau et différents solvants (—) : régression linéaire ; (- -) : première bissectrice [38]–[45]

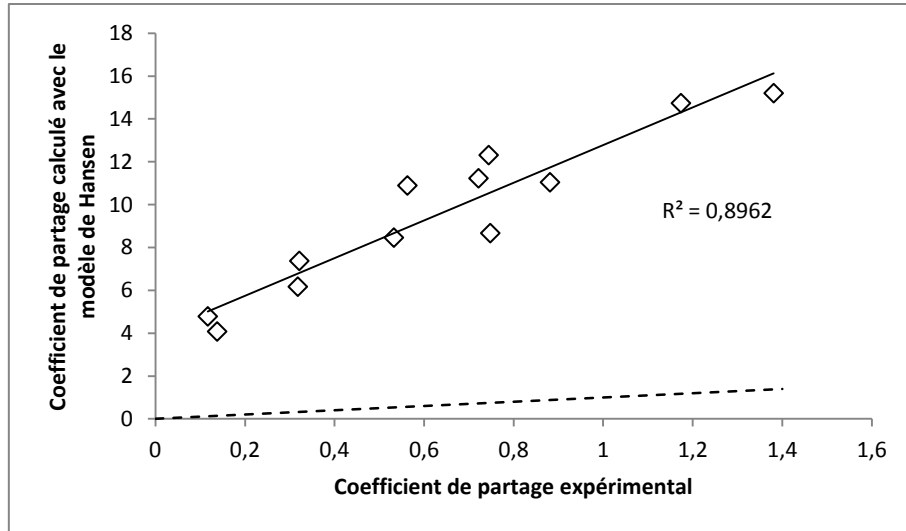


Figure III-22 : Coefficients de partage calculés par le modèle de Hansen en fonction du coefficient de partage expérimental de l'acide acétique entre l'eau et différents solvants (—) : régression linéaire ; (- - -) : première bissectrice [38]–[45]

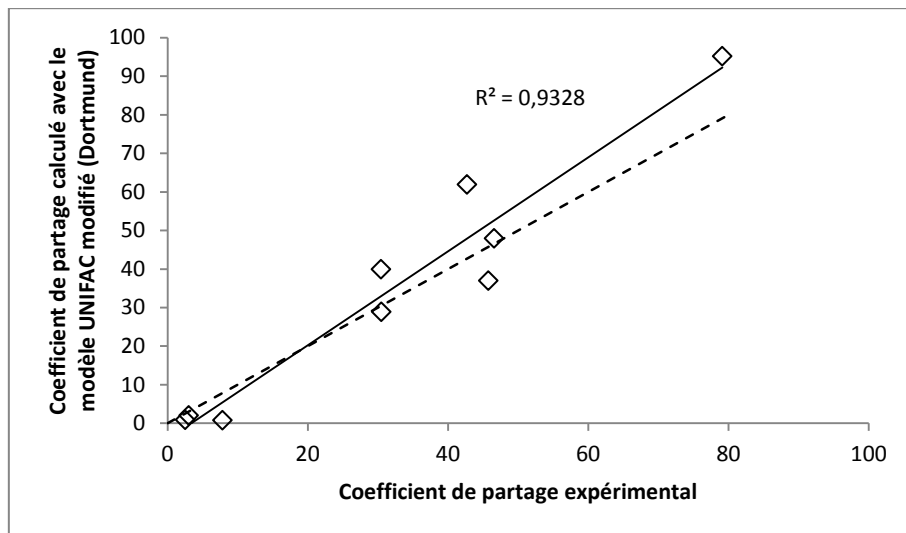


Figure III-23 : Coefficients de partage calculés par le modèle UNIFAC modifié (Dortmund) en fonction du coefficient de partage expérimental du phénol entre l'eau et différents solvants (—) : régression linéaire ; (- - -) : première bissectrice [46], [47]

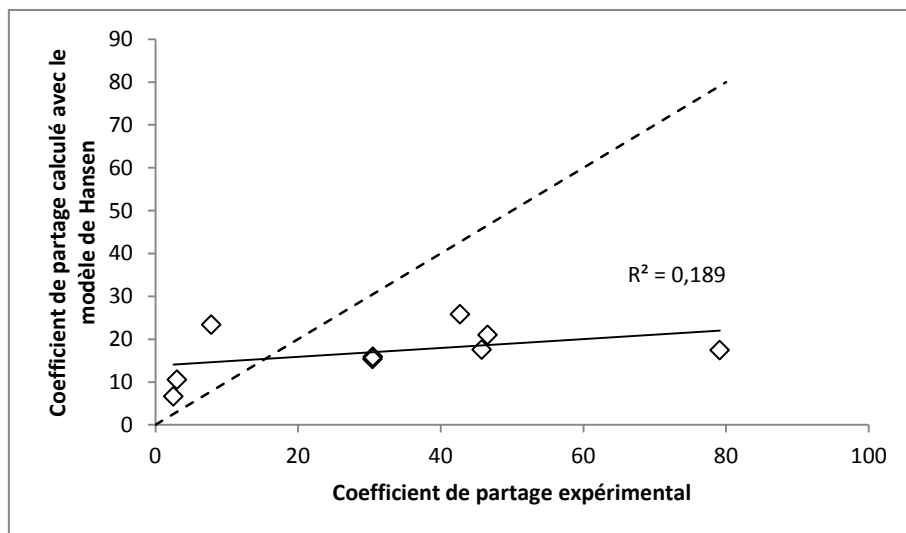


Figure III-24 : Coefficients de partage calculés par le modèle de Hansen en fonction du coefficient de partage expérimental du phénol entre l'eau et différents solvants (—) : régression linéaire ; (- - -) : première bissectrice [46], [47]

III.3.3. Base de données et présélection de solvants

La base de données de 1260 solvants disponible dans le logiciel HSPiP™ a été utilisée. Les critères physico-chimiques (tension interfaciale, viscosité, température d'ébullition, hydrosolubilité) ont été considérés et 154 solvants ont été retenus. Les notes de dangerosité des solvants ont été déterminées grâce aux fiches de sécurité et au système de notation mis en place. Une estimation des prix des solvants a été réalisée à l'aide de la plateforme d'achat des produits chimiques Sigma Aldrich. L'estimation des critères d'efficacité a été réalisée avec le logiciel Simulis™ de PROSIM.

Le solvant apolaire (solvant 1) a pour objectif l'extraction des furanes, des phénols et des aldéhydes, tout en laissant l'acide acétique et l'acétol en phase aqueuse. Les coefficients de partage du furfural, propanal, phénol et gaïacol doivent être les plus élevés possibles et ceux de l'acide acétique et de l'acétol les plus faibles possibles. Une attention particulière sera apportée aux coefficients de partage du propanal, car c'est le composé le plus difficile à extraire parmi les composés que l'on souhaite extraire, ainsi qu'aux coefficients de partage de l'acide acétique car c'est le composé le plus facile à extraire parmi ceux que l'on ne souhaite pas extraire. La sélectivité du propanal par rapport à l'acide acétique sera également observée avec attention. Le solvant le plus efficace sera celui avec la sélectivité propanal/ acide acétique la plus élevée et avec le coefficient de partage de l'acide acétique le plus faible.

Le solvant polaire (solvant 2) a pour objectif l'extraction de l'ensemble des solutés de la phase aqueuse. Les coefficients de partages de tous les solutés doivent être les plus élevés possibles, et celui de l'eau le plus faible possible. Une attention particulière sera apportée aux coefficients de partage de l'acétol qui est le composé cible le plus difficile à extraire, ainsi qu'au coefficient de partage de l'eau, que l'on se souhaite pas extraire. La sélectivité de l'acétol par rapport à l'eau sera également observée avec attention. Le solvant le plus efficace sera celui avec la sélectivité acétol/eau et le coefficient de partage de l'acétol les plus élevés.

Les Tableaux III-8 et III-9 présentent les résultats des principaux critères pour les solvants ayant le meilleur potentiel.

Tableau III-8 : Sélection des meilleurs solvants pour le solvant 1

Nom	T eb (°C)	Hydrosolubilité (mg/L)	Note de dangerosité	Prix (€/L)	Perte en solvant	Ki acide acétique	βpropanal/acide acétique
2-Ethyl-hexyl-acétate	199	2000	0,5	62	0,0001	0,151	8,3
2-Chlorobutane	69	1000	1	160	0,0043	0,085	22,8
1-Chloropentane	107	197	1,5	400	0,0013	0,082	23,3
Toluène	109	526	4,5	68	0,0006	0,115	13,3

Tableau III-9 : Sélection des meilleurs solvants pour le solvant 2

Nom	T eb (°C)	Hydrosolubilité (mg/L)	Note de dangerosité	Prix (€/L)	Perte en solvant	Ki acétol	βacétol/eau
Acétate d'isopropyle	89	29000	1,5	40	0,027	0,074	5,8
Acétate d'amyle	149	1730	3	75	0,001	0,118	8,8
3-Pentanone	102	47000	1	55	0,021	0,164	6,0

III.3.4. Etude expérimentale

Afin de confirmer le choix du solvant une vérification expérimentale des critères d'efficacité (coefficients de partage, sélectivité et perte en solvant) a été effectuée.

III.3.4.1. Matériel

Le Tableau III-10 présente les produits chimiques utilisés dans ce travail. La pureté des composés a été confirmée par chromatographie en phase gazeuse et par mesure des indices de réfraction et comparaison avec les valeurs de référence. Aucune purification supplémentaire n'a été effectuée. L'eau a été purifiée par un système Millipore avec une membrane de 0,22μm.

Tableau III-10 : Echantillons des produits utilisés pour le travail expérimental

Composé	Numéro CAS	Fournisseur	Pureté (aire de pic %)	Méthode d'analyse ^a	Indice de réfraction	
					Mesure ^b à 20°C et 101,25 kPa	Fournisseur
Acétol	116-09-6	Fisher Scientific	> 95,0%	GC-MS	1,4262	-
Acide acétique	64-19-7	Sigma Aldrich	> 99,9%	GC-MS	1,3720	1,3724
Furfural	98-01-1	Sigma Aldrich	> 99,0%	GC-MS	1,5264	1,5261
Gaïacol	90-05-1	Fisher Scientific	> 99,0%	GC-MS	1,5441	1,5429
Méthanol	67-56-1	Sigma Aldrich	> 99,99%	GC-MS	1,3293	1,3292
Phénol	108-95-2	Sigma Aldrich	> 99,5%	GC-MS	1,5405 ^c	1,5408 ^c
Propanal	123-38-6	Fisher Scientific	> 99,0%	GC-MS	1,3644	1,3646
Toluène	108-88-3	Sigma Aldrich	> 99,9%	GC-MS	1,4969	1,4967
Acétate d'amyle	628-63-7	Fisher Scientific	> 99,0%	GC-MS	1,4023	1,4020

3-pentanone	96-22-0	Fisher Scientific	> 99,0%	GC-MS	1,3905	1,3905
Acétate d'isopropyle	108-21-4	VWR	> 99,0%	GC-MS	1,3779	1,3773

^aGC-MS : Chromatographie en phase gazeuse avec un spectromètre de masse. ^bMesuré avec un réfractomètre Anton Paar Abbemat 300 (incertitudes standards : indice de réfraction $n_D = 10^{-4}$, pression (Indicateur barométrique GE Druck DPI 142) $u(p) = 0,029$ kPa, et température $u(T) = 0,03$ °C). ^cMesuré à $T = 41$ °C

III.3.4.2. Dispositif expérimental et protocole

Les expériences ont été réalisées au Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM) de l'Université Paris 13. Le dispositif expérimental utilise une méthode statique analytique et a été développé par Auger et al. [48]. Il est constitué d'une cellule d'équilibre en pyrex de 100mL, fermée par un couvercle en acier inoxydable équipé de trois piquages pour le prélèvement de la phase liquide I, de la phase liquide II et de la phase vapeur (qui n'a pas été utilisé). Les piquages sont équipés de septums permettant d'éviter toute perte de matière. La température est mesurée avec une sonde de platine Pt100 Ω , ($u(T) = 0,05$ K). La cellule est plongée dans un bain d'eau thermostaté afin de maintenir la température du mélange. Toutes les mesures ont été réalisées à pression atmosphérique.

Un mélange d'1kg de biohuile synthétique a été réalisé dans les proportions massiques données dans le Tableau III-11.

Tableau III-11 : Mélange représentatif de la biohuile utilisé pour le travail expérimental

Composés	Masse (g)	Proportion massique
Eau	423,08	41,4%
Acétol	181,89	17,8%
Acide Acétique	130,87	12,8%
Furfural	32,12	3,1%
Gaïacol	89,3	8,7%
Méthanol	20,7	2,0%
Phénol	89,22	8,7%
Propanal	54,67	5,4%

Chacun des solvants a été ajouté au mélange représentatif de la biohuile dans la proportion 1:1 (massique) dans la cellule d'équilibre liquide-liquide (représentée en Figure III-25) plongée dans un bain d'eau à 30°C. Le mélange a été agité pendant au minimum 2h puis décanté pendant au minimum 4h. Les phases aqueuses et organiques ont été prélevées puis diluées dans de l'acétone, et leurs compositions ont été mesurées par chromatographie en phase gazeuse couplée avec un spectromètre de masse (GC-MS) (Figure III-26).

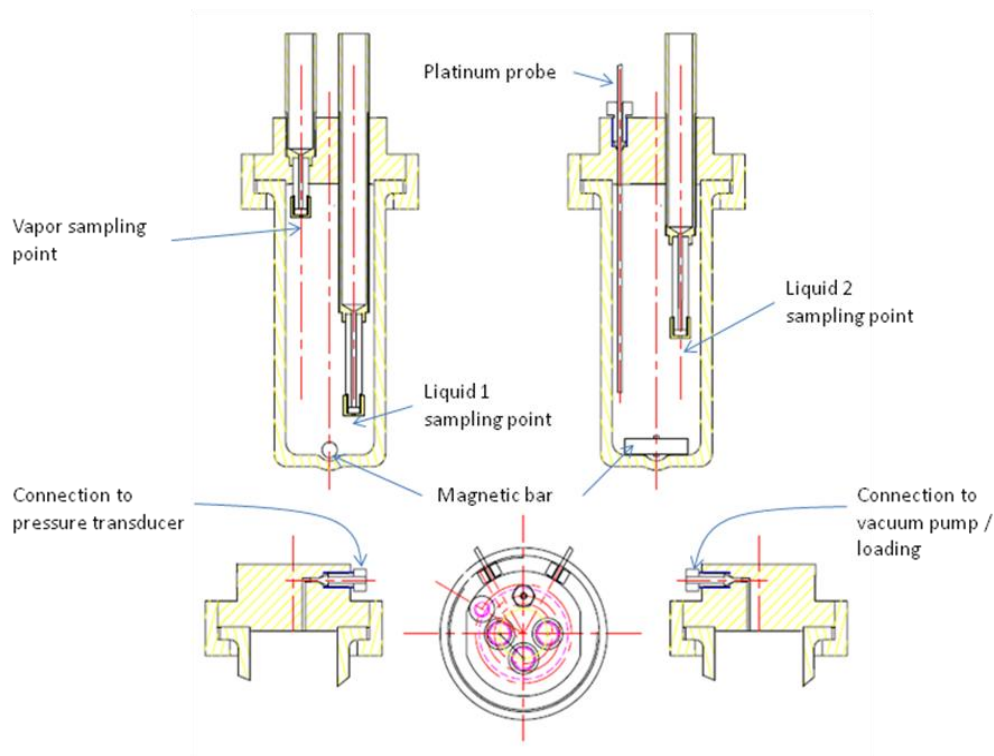


Figure III-25 : Schéma de la cellule d'équilibre liquide-liquide

L'appareillage utilisé pour l'analyse des compositions des phases aqueuses et organiques est un GC-MS de la marque Shimadzu (GCMS-QP2010 Ultra). Une colonne capillaire semi-polaire a été utilisée pour séparer les constituants (ZB-1701, phenomex). Le GC-MS a été calibré en injectant des quantités connues de produits, et la méthode utilisée est décrite en Annexe E.



Figure III-26 : Photo du GC-MS utilisé

Par manque de temps, et à cause de problèmes liés aux les conditions de séparation chromatographique des composés, seulement quatre solvants ont pu être testés : le 3-pentanone, l'acétate d'amyle, l'acétate d'isopropyle et le toluène. Les trois premiers solvants sont des candidats pour le solvant polaire (solvant 2). Les mesures ont donc pu être utilisées pour comparer les critères d'efficacité et pour effectuer le choix final du solvant. En revanche, les mesures sur le toluène n'ont pas pu être utilisées dans le cadre du screening de solvant.

III.3.4.3. Résultats

Les Tableaux III-12 à III-14 et les Figures III-27 à III-31 présentent les résultats expérimentaux des coefficients de partage, des sélectivités, des pertes en solvants et des quantités massiques d'eau dans les phases organiques lors des expériences réalisées avec le mélange représentatif de la biohuile et les trois solvants candidats.

Le coefficient de partage de l'acétol est maximal avec la 3-pentanone et minimal avec l'acétate d'amyle. On constate également que le coefficient de partage du méthanol est très faible avec l'acétate d'amyle. En revanche, la sélectivité de l'acétol par rapport à l'eau est maximale avec l'acétate d'isopropyle. Cela est dû à la forte présence d'eau en phase organique avec la 3-pentanone. On constate en effet que celle-ci est de 5,5%, contre 2,1% avec l'acétate d'isopropyle. En ce qui concerne la perte en solvant, elle est minimale pour l'acétate d'amyle et maximale pour la 3-pentanone.

Les coefficients de partage avec la 3-pentanone sont de manière générale plus élevés qu'avec l'acétate d'isopropyle. Cependant, cette tendance s'inverse pour la sélectivité. De manière générale, l'acétate d'amyle a des performances plus faibles sur les critères d'efficacité.

Tableau III-12 : Coefficients de partage expérimentaux des composés du mélange représentatif de la biohuile et des solvants utilisés

Coefficients de partage	3-pentanone	Acétate d'amyle	Acétate d'isopropyle
Solvant	10,78	158,01	34,47
Eau	0,09	0,04	0,02
Acétol	0,52	0,16	0,33
Acide acétique	0,58	0,62	0,74
Furfural	4,45	1,86	5,58
Gaïacol	11,12	7,52	8,00
Méthanol	0,56	0,09	0,30
Phénol	20,54	6,75	9,70
Propanal	4,34	1,37	1,99

Tableau III-13 : Sélectivité expérimentaux des composés du mélange représentatif de la biohuile et des solvants utilisés par rapport à l'eau

Sélectivité par rapport à l'eau	3-pentanone	Acétate d'amyle	Acétate d'isopropyle
Solvant	125	3889	995
Eau	1,0	1,0	1,0
Acétol	6,0	4,0	9,4
Acide acétique	6,7	15,3	21,5
Furfural	51,5	45,8	161
Gaïacol	129	185	231
Méthanol	6,5	2,2	8,6
Phénol	238	166	280
Propanal	50,3	33,7	57,4

Tableau III-14 : Pertes en solvants et proportions massiques d'eau dans les phases organiques lors des mélanges du mélange représentatif de la biohuile et des solvants utilisés

	3-pentanone	Acétate d'amyle	Acétate d'isopropyle
Perte en solvant	5,8%	0,5%	1,9%
Quantité d'eau dans la phase organique	5,5%	2,4%	2,1%

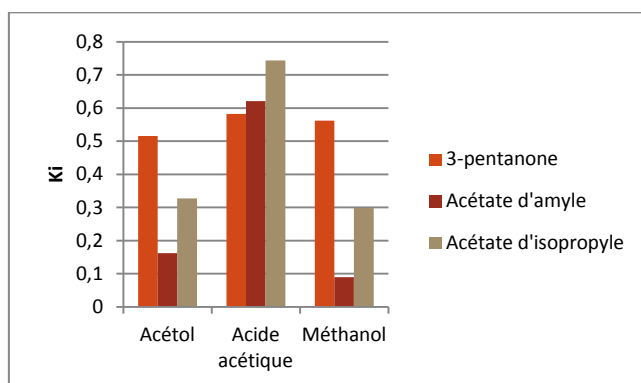


Figure III-27 : Coefficients de partage de l'acétol, de l'acide acétique et du méthanol avec les trois solvants testés

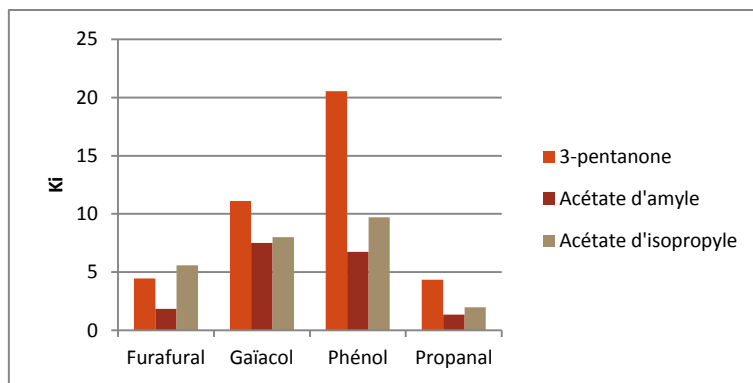


Figure III-28 : Coefficients de partage du furfural, du gaïacol, du phénol et du propanal avec les trois solvants testés

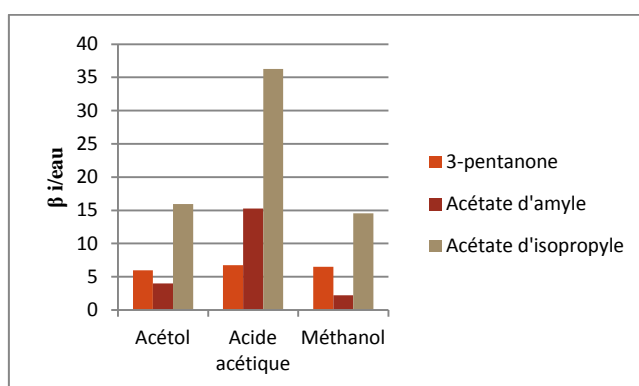


Figure III-29 : Sélectivité par rapport à l'eau de l'acétol, de l'acide acétique et du méthanol avec les trois solvants testés

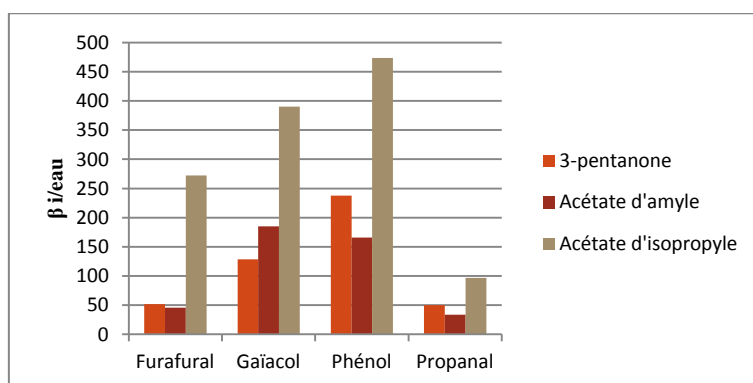


Figure III-30 : Sélectivité par rapport à l'eau du furfural, du gaïacol, du phénol et du propanal avec les trois solvants testés

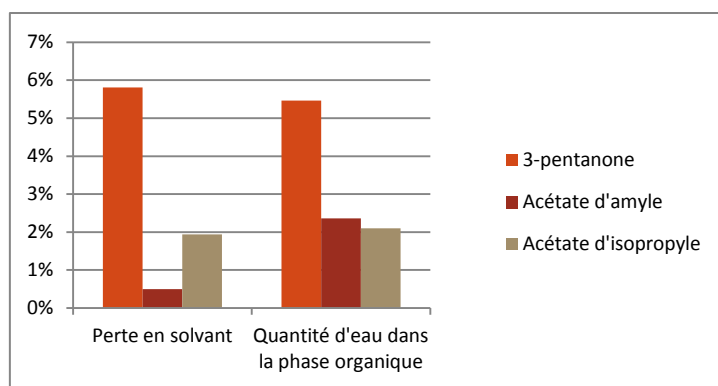


Figure III-31 : Perte en solvant et quantité massique d'eau dans la phase organique avec les trios solvants testés

III.3.5. Choix final des solvants

III.3.5.1. Discussions

Le choix final pour le solvant 2 est l'acétate d'isopropyle. Ce solvant a une bonne sélectivité pour les composés cibles, une faible perte en solvant, une toxicité limitée et un prix relativement faible. Son principal atout par rapport à la 3-pentanone est la faible quantité d'eau retenue dans la phase organique. En effet, la séparation de la phase organique pour la régénération du solvant et la purification des composés cibles est altérée par la présence d'eau en phase organique. De plus, la 3-pentanone a une température d'ébullition très proche de l'eau ce qui rend leur séparation par distillation très énergivore. Le fait que la quantité d'eau en phase organique soit élevée est alors d'autant plus problématique, et renforce les arguments penchant en faveur de l'acétate d'isopropyle. De plus, l'acétate d'isopropyle est un composé qui peut être biosourcé. Il peut être produit par acétylation de l'acide acétique et de l'isopropanol [49].

Le solvant 1 n'a pas pu faire l'objet d'une étude expérimentale poussée. Le toluène a été privilégié par rapport aux autres solvants car c'est un composé qui a été très étudié et sur lequel il existe de nombreuses données dans la littérature, ce qui facilitera la suite de l'étude. C'est un solvant avec un prix relativement faible, avec une très faible perte en solvant et avec lequel l'acide acétique a un coefficient de partage relativement faible, ce qui permettra de limiter les pertes de ce composé cible. En revanche, la toxicité particulièrement élevée du toluène ainsi que le fait qu'il soit un dérivé du pétrole ne coïncide pas avec les objectifs de cette étude et ceux de la conception de bioraffineries de manière générale. Ce solvant sera donc utilisé afin de comparer les deux schémas de séparation envisagés mais d'autres solvants devraient être étudiés dans le cadre de travaux à venir. Les autres solvants potentiels issus de la base de données sont des pistes à explorer. Cependant il est à noter que ces autres solvants n'ont pas non plus de caractère biosourcé. La base de données devrait être élargie et intégrer plus de solvants afin de trouver des composés qui remplissent tous les critères de sélection.

III.3.5.2. Perspectives

Les perspectives sont nombreuses pour la méthode de sélection de solvant développée. Même si cette méthode a été utile pour la sélection des solvants et notamment de l'acétate d'isopropyle, elle peut à la fois être améliorée et évaluée sur des huiles de pyrolyse réelles. Les principales perspectives sont mentionnées dans cette sous-partie.

III.3.5.2.1. Evaluation de la méthode de sélection de solvants

La méthode de screening de solvant est fondée sur trois hypothèses :

- Le mélange représentatif : Les familles chimiques présentes dans la biohuiles ont le même comportement que la molécule représentative de cette famille chimique.
- La dilution infinie : Les solutés sont très dilués dans la phase aqueuse et dans la phase organique et les interactions entre solutés peuvent être négligées.
- L'estimation des coefficients d'activité à dilution infinie par des modèles prédictifs (UNIFAC ou autres).

Il est nécessaire d'évaluer la performance de cette méthode de sélection de solvants. Une comparaison des critères d'efficacité obtenus avec la méthode et obtenus sur une biohuile réelle doit être réalisée. Il serait également intéressant d'estimer la part de déviation engendrée par chacune des hypothèses considérées dans la méthode.

Une campagne de tests a été lancée en Juillet 2018 pour mesurer les coefficients de partages des composés d'une biohuile réelle avec 4 solvants (Toluène, Acétate d'isopropyle, 3-Pentanone et Acétate d'amyle). La biohuile considérée a été produite par pyrolyse lente de rameaux d'olivier avec le procédé pilote Biogreen de la société VT Green à 500°C. La composition de cette huile est similaire à celle du mélange représentatif avec notamment une forte concentration en acide acétique et en acétol. Les mesures de coefficients de partage sur la biohuile réelle permettront d'évaluer la méthode de sélection de solvant dans son ensemble en les comparant avec les coefficients de partage obtenus avec celle-ci. D'autre part, en comparant les coefficients de partage obtenus avec une biohuile synthétique et une biohuile réelle il sera possible d'estimer la déviation engendrée par la première hypothèse (l'utilisation d'un mélange représentatif).

Les coefficients de partage obtenus sur de la biohuile synthétique avec les 4 solvants considérés ont déjà été obtenus et mentionnés dans le Tableau III-12.

La déviation engendrée par les autres hypothèses peut être estimée en calculant les coefficients de partage avec le modèle thermodynamique UNIFAC modifié (Dortmund), et en les comparant à la fois avec les résultats obtenus expérimentalement avec la biohuile synthétique, et avec les résultats obtenus avec la méthode de sélection de solvants.

Cette évaluation complète de la méthode de screening de solvant est en cours de réalisation, mais n'a pas pu être terminée à temps pour être présentée dans le cadre de cette thèse.

III.3.5.2.2. Elargissement de la base de données

La base de données utilisée est issue du logiciel HSPiPTM et contient 1260 solvants, dont 154 respectent les critères physico-chimiques imposés. Cette base de données peut aisément être élargie en incluant une seconde base de données disponible dans ce même logiciel et contenant 22406 composés.

Il est à noter également que les solvants considérés sont uniquement des solvants organiques. Il serait intéressant d'inclure dans cette méthode de screening des liquides ioniques et des solvants eutectiques profonds. En effet ces deux types de solvants font l'objet d'un intérêt grandissant en recherche et en industrie comme alternative aux solvants organiques classiques. Leurs principaux avantages sont leur grande efficacité, leur impact environnemental très faible et leurs températures d'ébullition très élevées (ce qui facilite le recyclage du solvant). Les liquides ioniques ont en général un prix élevé mais les solvants eutectiques profonds sont des solvants relativement bon marché et qui peuvent avoir une origine biosourcée (mélanges de sucres et d'acides par exemple).

Ces solvants étant des mélanges de deux composés chimiques la méthode de screening de solvant telle qu'elle a été conçue doit être modifiée pour pouvoir estimer les coefficients d'activités et les critères d'efficacité. De plus, les modèles prédictifs UNIFAC ne sont pas précis sur les ELL concernant ce type de composés. Le modèle COSMO-RS semble plus adapté et quelques études récentes proposent des méthodes de screening de solvants eutectiques profonds avec ce modèle [50], [51].

III.3.5.2.3. Evaluation d'autres modèles prédictifs

D'autres modèles prédictifs peuvent être envisagés pour l'estimation des critères d'efficacité. Le modèle UNIFAC modifié (Dortmund) a été choisi car il a été validé sur des données expérimentales disponibles dans la littérature et car les calculs de coefficients d'activité ont pu être mis en place simplement et de manière automatique avec le logiciel SimulisTM. Les inconvénients de ce modèle sont d'une part sa faible précision pour de nouveaux types de solvants (liquides ioniques et solvants eutectiques profonds), et d'autre part la disponibilité des coefficients d'interaction binaire des groupes fonctionnels. Pour le screening de solvant entrepris dans cette thèse près d'un tiers des solvants n'ont pas pu être évalués car ces coefficients n'étaient pas disponibles dans la littérature.

Les modèles COSMO-SAC et COSMO-RS sont pressentis comme ayant un bon potentiel pour la prédiction des propriétés thermodynamiques à la fois des composés oxygénés des huiles de pyrolyse et des nouveaux types de solvants. Une méthode similaire à celle mise en place avec le modèle UNIFAC modifié (Dortmund) peut être envisagée pour le calcul des coefficients d'activité avec le modèle COSMO-SAC. Le modèle COSMO-SAC a également besoin de modélisations sur les sigma-profiles afin de pouvoir effectuer les calculs de coefficients d'activités. Les bases de données s'agrandissent et il est possible de les calculer pour de nouveaux composés. Cependant, ce modèle a encore des performances limitées quant à la représentation des ELL.

III.3.5.2.4. Inclusion de critères liés à l'environnement

Les critères pris en considération dans cette méthode de screening sont des critères classiques de sélection de solvants [52]. Cependant, il n'y a pas de critères liés à l'environnement, qui est pourtant au cœur des préoccupations des bioraffineries. Le critère de dangerosité prend en compte l'effet néfaste direct que peut avoir un composé sur l'environnement (SGH 09) mais ne prend pas en considération ses effets indirects, notamment liés à la production de celui-ci.

Un critère supplémentaire lié à l'impact environnemental du solvant devrait être ajouté. Ce critère pourrait inclure une analyse de cycle de vie des solvants considérés et évaluer si leur production peut être issue du traitement de biomasses.

III.3.5.2.5. Automatisation de la méthode

La méthode de sélection de solvants développée a permis de sélectionner deux solvants d'extraction adaptés aux schémas de procédés envisagés. Suite à la considération des critères physicochimiques, une base de données de 154 solvants a été créée. Les critères de dangerosité, de prix et d'efficacité ont ensuite été calculés pour ces 154 solvants. Le calcul des critères d'efficacité a été simplifié grâce aux hypothèses explicitées dans le paragraphe précédent. Cependant, le calcul de ces valeurs avec le logiciel SimulisTM pour tous les composés a duré une dizaine de jours. Une automatisation des calculs thermodynamiques des critères d'efficacité serait un atout non négligeable pour la méthode de sélection de solvants, notamment dans le cas où la base de données de solvants serait élargie.

Lorsque l'ensemble des critères des solvants de la base de données a été calculé, la présélection des solvants a été réalisée en retenant les solvants présentant les meilleures performances pour chacun des critères. Il serait également intéressant d'automatiser cette sélection de solvant. Une optimisation mathématique à l'aide d'une fonction objectif permettant de pondérer chacun des critères de sélection des solvants pourrait être mise en place.

Conclusion

En conclusion, les opérations unitaires de séparation d'un mélange liquide ont été passées en revue. La distillation et l'extraction liquide-liquide ont été retenues pour la conception des schémas de procédé de fractionnement de la biohuile. L'extraction par fluide supercritique présente néanmoins un très fort potentiel et c'est une piste à ne pas négliger pour de futures études. Les procédés membranaires et d'adsorption ne sont quant à eux pas adaptés au traitement des huiles de pyrolyse. L'état de l'art a également montré que les solvants pouvaient fractionner de manières différentes les huiles de pyrolyse, notamment en fonction de leurs polarités.

Suite à cet état de l'art, deux schémas de procédés ont été proposés pour la valorisation de l'acide acétique, de l'acétol, du furfural et des phénols. Ces deux schémas considèrent comme flux entrant la fraction légère de l'huile de pyrolyse suite à une condensation étagée en sortie de réacteur. Le premier schéma comporte deux extractions liquide-liquide. Une première extraction avec un solvant apolaire pour séparer les phénols, les furanes et les aldéhydes/cétones (solvant 1), puis une seconde extraction avec un solvant polaire pour séparer les autres composés organiques de l'eau (solvant 2). Des colonnes de distillation sont utilisées pour la régénération des solvants et pour le fractionnement des extraits. Le deuxième schéma comporte une seule extraction liquide-liquide pour séparer l'ensemble des composés organiques de l'eau grâce à un solvant polaire (solvant 2 ou autre).

Une méthode de sélection de solvant a été développée. Elle repose sur des critères physico-chimiques liés au dimensionnement de procédés, sur des critères de dangerosité, sur des critères économiques et sur des critères d'efficacité. Dans un premier temps l'ensemble des critères a été défini, puis leurs valeurs ont été estimées avec des données issues de la littérature et des modèles prédictifs. L'estimation des critères d'efficacité des solvants (coefficients de partage, sélectivités et perte en solvant) repose sur des grandeurs thermodynamiques dont le calcul est issu de trois hypothèses : la représentativité des molécules du mélange considéré, la présence des solutés à dilution infinie dans les phases aqueuses et organiques, et l'estimation des coefficients d'activité par un modèle prédictif. Le modèle UNIFAC modifié (Dortmund) a été retenu pour le calcul des coefficients d'activité suite à une comparaison entre des données calculées avec ce modèle et des données issues de la littérature. Une base de données de 1260 solvants a été traitée avec cette méthode de screening et les solvants ayant le meilleur potentiel ont été présentés. Pour le solvant 1, il s'agit du toluène, du 1-chloropentane, du 2-chlorobutane et de l'éthyl-hexyl-acétate, et pour le solvant 2, il s'agit de la 3-pentanone, de l'acétate d'amyle et de l'acétate d'isopropyle. Un travail expérimental a été effectué afin de mesurer les critères d'efficacité des solvants candidats pour le solvant 2. Suite à ces expériences, l'acétate d'isopropyle a été retenu. Le solvant 1 n'a pas pu faire l'objet de la même étude expérimentale et le toluène a été retenu pour des aspects pratiques liés à la suite de l'étude.

Les schémas de procédés avec les solvants choisis sont présentés en Figures III-32 et III-33.

La méthode de sélection développée est un outil très utile pour la conception de procédés de bioraffinage. De nombreuses améliorations peuvent y être apportées afin de perfectionner cet outil. Les pistes d'améliorations sont notamment l'élargissement de la base de données de solvants, l'inclusion de liquides ioniques et de solvants eutectiques profonds, l'utilisation d'autres modèles thermodynamiques prédictifs pour l'estimation des critères d'efficacité, l'ajout de critères liés à l'impact environnemental de l'utilisation des solvants, et l'évaluation de la méthode de screening quant aux critères d'efficacité en comparaison avec des données expérimentales réalisées sur des biohuiles réelles.

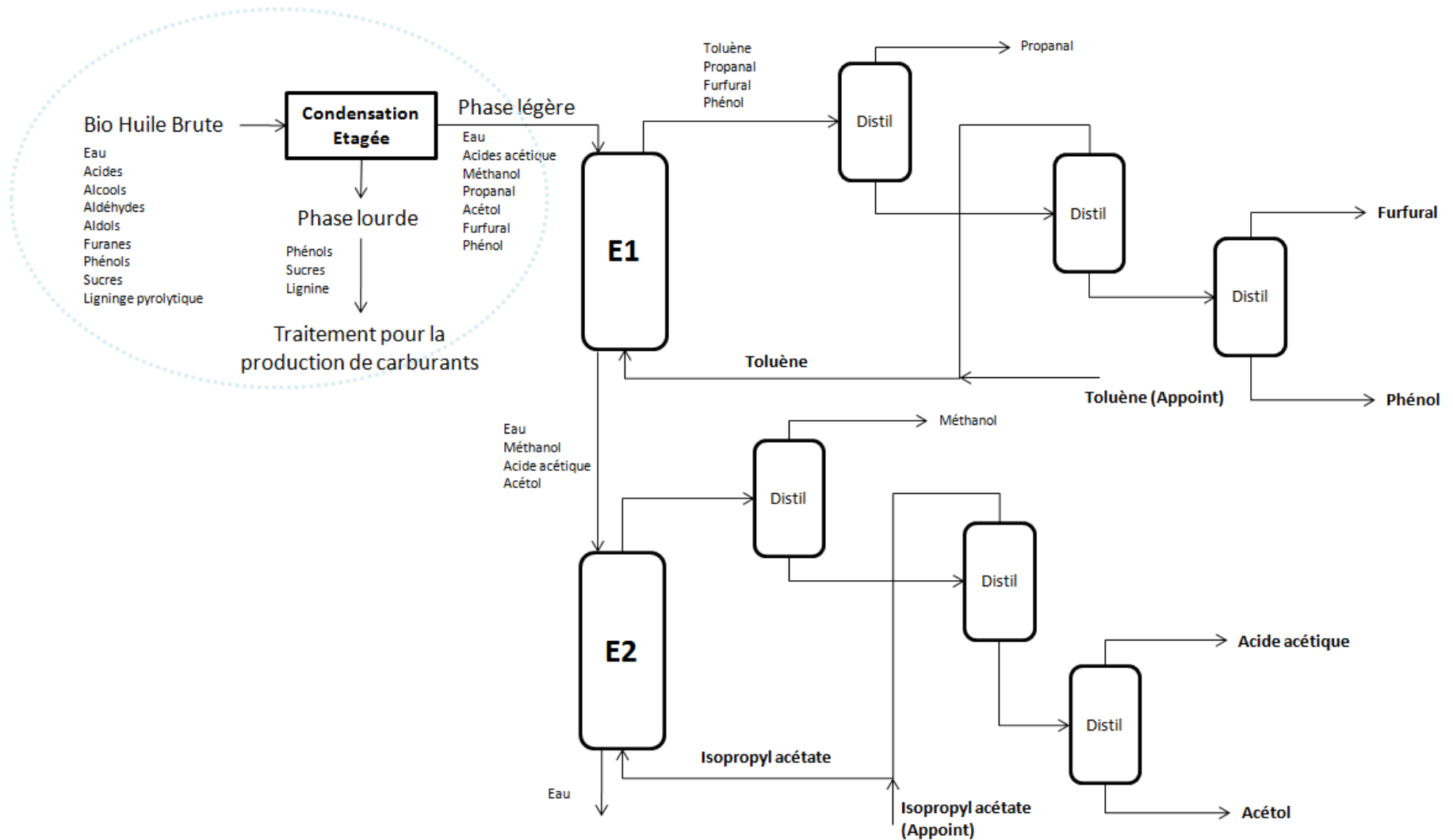


Figure III-32 : Schéma n°1 de procédé de séparation des huiles de pyrolyse pour leur valorisation chimique

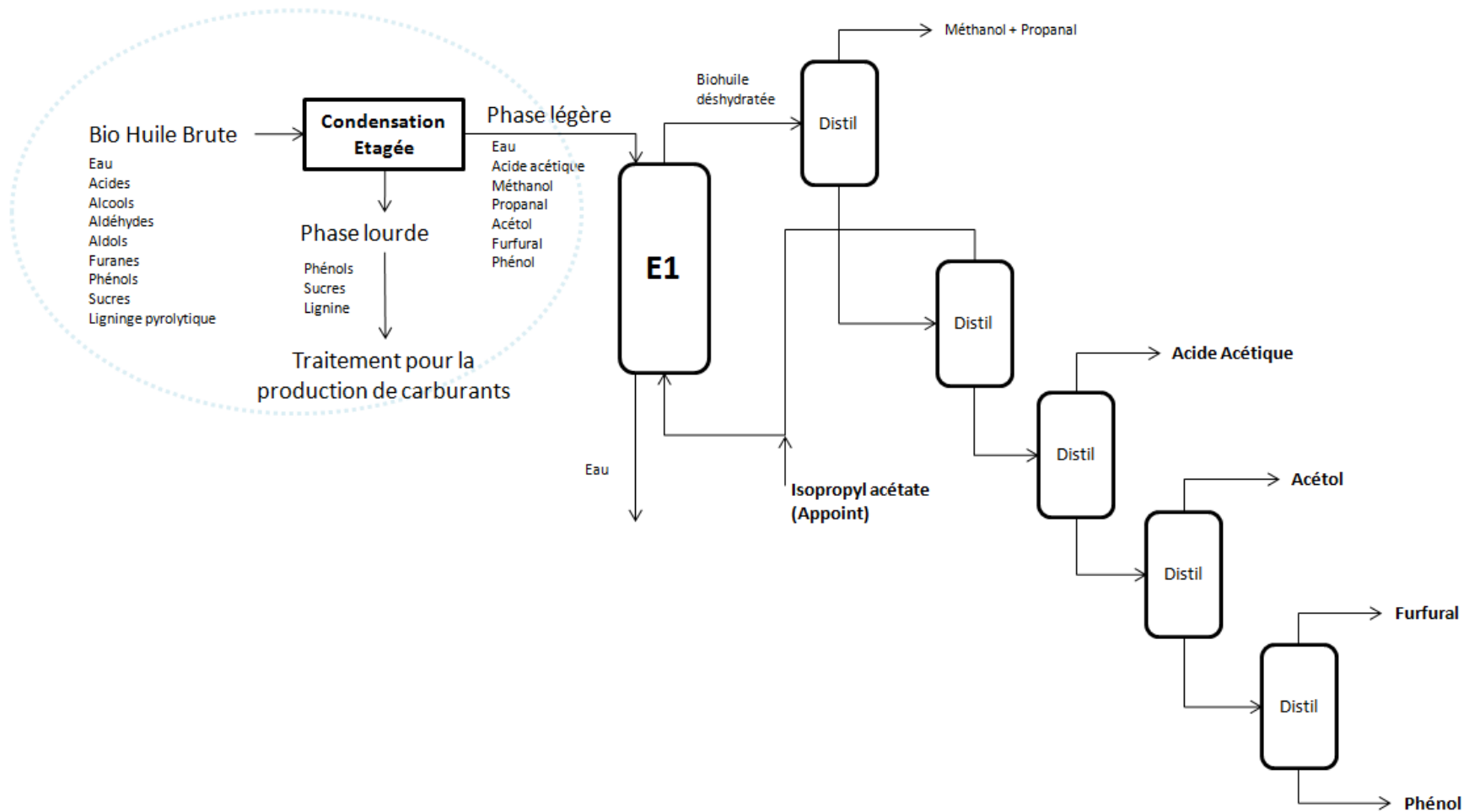


Figure III-33 : Schéma n°2 de procédé de séparation des huiles de pyrolyse pour leur valorisation chimique

Références

- [1] A. S. Foust and et al, *Principles of Unit Operations*, Revised edition. New York, N.Y.: John Wiley & Sons, 1960.
- [2] R. Perry and D. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook, Eighth Edition*. McGraw-Hill Education, 2008.
- [3] X.-S. Zhang, G.-X. Yang, H. Jiang, W.-J. Liu, and H.-S. Ding, "Mass production of chemicals from biomass-derived oil by directly atmospheric distillation coupled with co-pyrolysis," *Sci. Rep.*, vol. 3, Jan. 2013.
- [4] W. L. McCabe, J. C. Smith, and P. Harriott, *Unit Operations of Chemical Engineering*. McGraw-Hill, 2005.
- [5] jaskirat kaur, "Adsorption isotherms," Nov-2017.
- [6] T. Clifford, *Fundamentals of Supercritical Fluids*. 1989.
- [7] G. Lumia, "Utilisation du CO2 supercritique comme solvant de substitution | Techniques de l'Ingénieur," 10-Aug-2002. [Online]. Available: <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mecanique-th7/technologies-du-vide-42175210/utilisation-du-co2-supercritique-comme-solvant-de-substitution-in5/>. [Accessed: 30-Oct-2015].
- [8] J. L. Martinez, *Supercritical Fluid Extraction of Nutraceuticals and Bioactive Compounds*. CRC Press, 2007.
- [9] J. F. Brennecke and C. A. Eckert, "Phase equilibria for supercritical fluid process design," *AIChE J.*, vol. 35, no. 9, pp. 1409–1427, Sep. 1989.
- [10] Y. Feng and D. Meier, "Extraction of value-added chemicals from pyrolysis liquids with supercritical carbon dioxide," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 113, pp. 174–185, May 2015.
- [11] W. Jinghua et al., "Separation of Biomass Pyrolysis Oil by Supercritical CO2 Extraction," *Smart Grid Renew. Energy*, vol. 2010, Aug. 2010.
- [12] S. Naik, V. V. Goud, P. K. Rout, and A. K. Dalai, "Supercritical CO2 fractionation of bio-oil produced from wheat–hemlock biomass," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 19, pp. 7605–7613, Oct. 2010.
- [13] A. Boudehen-Boiveaut, "Extraction par solvant de l'acide acétique et d'autres solutés du pyrolique issu de la carbonisation du bois," Génie Chimique, Mines ParisTech, 1983.
- [14] M. Detcheberry, "Valorisation chimique des condensats issus de la torréfaction du bois : Modélisation thermodynamique, conception et analyse de procédé," Thèse de doctorat, INP Toulouse, Toulouse, 2015.
- [15] X. Li, "Ionic liquids in separations: applications for pyrolysis oil and emulsion systems," University of Twente, 2017.
- [16] C. R. Vitasari, G. W. Meindersma, and A. B. de Haan, "Conceptual process design of an integrated bio-based acetic acid, glycolaldehyde, and acetol production in a pyrolysis oil-based biorefinery," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 95, pp. 133–143, Mar. 2015.
- [17] D. Mohan, Pittman Charles U., and P. H. Steele, "Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review," *Energy Fuels*, vol. 20, no. 3, pp. 848–889, May 2006.
- [18] C. R. Vitasari, G. W. Meindersma, and A. B. de Haan, "Water extraction of pyrolysis oil: The first step for the recovery of renewable chemicals," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 14, pp. 7204–7210, Jul. 2011.
- [19] C. R. Vitasari, G. W. Meindersma, and A. B. de Haan, "Laboratory scale conceptual process development for the isolation of renewable glycolaldehyde from pyrolysis oil to produce fermentation feedstock," *Green Chem.*, vol. 14, no. 2, pp. 321–325, 2012.
- [20] C. R. Vitasari, G. W. Meindersma, and 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," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 95, pp. 39–43, Jul. 2012.
- [21] L. Cesari, "Extraction de composés phénoliques à partir d'une bio-huile de lignine," Université de Lorraine, 2017.

- [22] T. Ba, A. Chaala, M. Garcia-Perez, D. Rodrigue, and C. Roy, "Colloidal Properties of Bio-oils Obtained by Vacuum Pyrolysis of Softwood Bark. Characterization of Water-Soluble and Water-Insoluble Fractions," *Energy Fuels*, vol. 18, no. 3, pp. 704–712, May 2004.
- [23] J. N. Murwanashyaka, H. Pakdel, and C. Roy, "Seperation of syringol from birch wood-derived vacuum pyrolysis oil," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 24, no. 1–2, pp. 155–165, Jun. 2001.
- [24] H. (Solar E. R. I. Chum *et al.*, "Biomass pyrolysis oil feedstocks for phenolic adhesives," *ACS Symp. Ser. - Am. Chem. Soc. USA*, 1989.
- [25] K. Sipilä, E. Kuoppala, L. Fagernäs, and A. Oasmaa, "Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils," *Biomass Bioenergy*, vol. 14, no. 2, pp. 103–113, Mar. 1998.
- [26] S. Conrad, T. Schulzke, and J. Westermeyer, "IMPROVEMENT OF PYROLYSIS LIQUID USABILITY BY STAGED CONDENSATION OF PYROLYSIS VAPOURS FROM ABLATIVE FLASH PYROLYSIS OF BARLEY STRAW," 2015.
- [27] R. J. M. Westerhof *et al.*, "Fractional Condensation of Biomass Pyrolysis Vapors," *Energy Fuels*, vol. 25, no. 4, pp. 1817–1829, Apr. 2011.
- [28] R. Turton, R. C. Bailie, W. B. Whiting, and J. A. Shaeiwitz, *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes - Second Edition*, PHPTR. New Jersey, 2003.
- [29] UNITED NATIONS, "GLOBALLY HARMONIZED SYSTEM OF CLASSIFICATION AND LABELLING OF CHEMICALS (GHS) - 4th revised edition," United Nations, New York and Geneva, 2011.
- [30] "Sigma-Aldrich | France," *Sigma-Aldrich*. [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/france.html>. [Accessed: 17-Aug-2018].
- [31] A. Klamt, *COSMO-RS: From Quantum Chemistry to Fluid Phase Thermodynamics and Drug Design*. Elsevier, 2005.
- [32] J. Li and P. Paricaud, "Application of the Conduct-like Screening Models for Real Solvent and Segment Activity Coefficient for the Predictions of Partition Coefficients and Vapor–Liquid and Liquid–Liquid Equilibria of Bio-oil-Related Mixtures," *Energy Fuels*, vol. 26, no. 6, pp. 3756–3768, Jun. 2012.
- [33] M. Yiannourakou, P. Ungerer, B. Leblanc, and P. Saxe, "Monte Carlo Simulation of Fluid Phase Equilibria and of Adsorption In Microporous Materials: Investigation of Binary and Multicomponent Systems of Industrial Interest," 2011.
- [34] C. M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, Second Edition*. CRC Press, 2007.
- [35] A. Fredenslund, R. L. Jones, and J. M. Prausnitz, "Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures," *AIChE J.*, vol. 21, no. 6, pp. 1086–1099.
- [36] J. Gmehling, J. Li, and M. Schiller, *A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties*, vol. 32. 1993.
- [37] T. Magnussen, P. Rasmussen, and A. Fredenslund, "UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibriums," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 20, no. 2, pp. 331–339, Apr. 1981.
- [38] E. Ince and S. I. Kirbaslar, "Liquid-Liquid equilibria of the water-acetic acid-butyl acetate system," *Braz. J. Chem. Eng.*, vol. 19, no. 2, pp. 243–254, Apr. 2002.
- [39] A. S. Aljimaz, M. S. H. Fandary, J. A. Alkandary, and M. A. Fahim, "Liquid–Liquid Equilibria of the Ternary System Water + Acetic Acid + 1-Heptanol," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 45, no. 2, pp. 301–303, Mar. 2000.
- [40] U. Dramur and B. Tatli, "Liquid-liquid equilibria of water + acetic acid + phthalic esters (dimethyl phthalate and diethyl phthalate) ternaries," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 38, no. 1, pp. 23–25, Jan. 1993.
- [41] A. Colombo, P. Battilana, V. Ragaini, C. L. Bianchi, and 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)," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 44, no. 1, pp. 35–39, Jan. 1999.
- [42] K. Hlavatý and J. Linek, "Liquid-liquid equilibria in four ternary acetic acid-organic solvent-water systems at 24.6 °C," *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, vol. 38, no. 2, pp. 374–378, 1973.
- [43] A. A. Sayar, B. Tatli, and U. Dramur, "Liquid-liquid equilibria of the water + acetic acid + cyclohexyl acetate ternary," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 36, no. 4, pp. 378–382, Oct. 1991.

- [44] M. A. Fahim, S. A. Al-Muhtaseb, and I. M. Al-Nashef, "Phase Equilibria of the Ternary System Water + Acetic Acid + 1-Pentanol," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 41, no. 3, pp. 562–565, Jan. 1996.
- [45] S. A. Al-Muhtaseb and M. A. Fahim, "Phase equilibria of the ternary system water/acetic acid/2-pentanol," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 123, no. 1, pp. 189–203, Aug. 1996.
- [46] J. R. Alvarez Gonzalez, E. A. Macedo, M. E. Soares, and A. G. Medina, "Liquid-liquid equilibria for ternary systems of water-phenol and solvents: data and representation with models," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 26, no. 3, pp. 289–302, Oct. 1986.
- [47] S. Takahashi, K. Otake, T. Takahashi, and A. Iguchi, "Liquid-liquid equilibria of phenol-water-solvent system.," *KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU*, vol. 14, pp. 531–535, Jan. 1988.
- [48] E. Auger, C. Coquelet, A. Valtz, M. Nala, P. Naidoo, and D. Ramjugernath, "Equilibrium data and GC-PC SAFT predictions for furanic extraction", *Fluid Phase Equilibria* 430 (2016) 57–66.
- [49] I.-K. Lai, S.-B. Hung, W.-J. Hung, C.-C. Yu, M.-J. Lee, and H.-P. Huang, "Design and control of reactive distillation for ethyl and isopropyl acetates production with azeotropic feeds," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 62, no. 3, pp. 878–898, Feb. 2007.
- [50] T. Jeliński and P. Cysewski, "Application of a computational model of natural deep eutectic solvents utilizing the COSMO-RS approach for screening of solvents with high solubility of rutin," *J. Mol. Model.*, vol. 24, no. 7, p. 180, Jul. 2018.
- [51] H. Cheng, C. Liu, J. Zhang, L. Chen, B. Zhang, and Z. Qi, "Screening deep eutectic solvents for extractive desulfurization of fuel based on COSMO-RS model," *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.*, vol. 125, pp. 246–252, Mar. 2018.
- [52] R. Gani, C. Jiménez-González, and D. J. C. Constable, "Method for selection of solvents for promotion of organic reactions," *Comput. Chem. Eng.*, vol. 29, no. 7, pp. 1661–1676, Jun. 2005.

Chapitre IV : TRAVAIL EXPERIMENTAL

Résumé

Dans la première partie de ce chapitre les mesures expérimentales à réaliser sont présentées. Sur la base des schémas de procédés présentés dans le chapitre précédent, les équilibres liquide-liquide des systèmes ternaires eau-solvants-solutés et les équilibres liquide-vapeur des systèmes binaires solvant-soluté ou soluté-soluté ont été désignés comme les données expérimentales nécessaires à la modélisation des phénomènes mis en jeu. Les systèmes clés ont ensuite été identifiés et une revue bibliographique sur les données disponibles dans la littérature a été effectuée. Les mesures à effectuer ont finalement été déterminées. Les équilibres liquide-liquide de 8 systèmes ternaires ont été étudiés à plusieurs températures par une méthode de type statique analytique. La régularité de ces données a été confirmée avec la corrélation d'Othmer-Tobias. Les équilibres liquide-vapeur de quatre systèmes binaires ont été étudiés. De nouvelles données de températures de bulles de mélanges avec des compositions connues et à des pressions fixées ont été mesurées avec une méthode statique. Ces nouvelles données, combinées à des données de la littérature seront utilisées dans le chapitre suivant pour la modélisation thermodynamique des mélanges biohuile+solvants.

Introduction

Dans le Chapitre II, une revue des propriétés physicochimiques et de la composition des huiles de pyrolyse a été réalisée. Un mélange représentatif des huiles de pyrolyse a été synthétisé en regroupant les composés par famille chimique. Le mélange représentatif contient toutes les familles chimiques ainsi que les molécules cibles du procédé de bioraffinage. Il est composé d'eau, d'acide acétique, d'acétol, de furfural, de gaïacol, de méthanol, de phénol et de propanal.

Dans le Chapitre III, après un état de l'art des procédés de séparation des huiles de pyrolyse deux schémas de procédés pour la valorisation chimique des huiles de pyrolyse ont été proposés. Ces schémas de procédés ont comme flux entrant le mélange représentatif de la biohuile et ont comme objectif l'extraction de l'acétol et de l'acide acétique, avec une éventuelle valorisation du furfural et des phénols. Ces schémas de procédés mettent en œuvre des opérations de distillation et d'extraction liquide-liquide, et une méthode de screening a été mise en place pour la sélection des solvants. Cette méthode de screening de solvants prend en compte des critères liés aux propriétés physico-chimiques, à la dangerosité, à l'efficacité et au prix des solvants. Les solvants sélectionnés sont le toluène et l'acétate d'isopropyle.

Afin de pouvoir simuler ces schémas de procédé et les comparer il est nécessaire de développer des modèles thermodynamiques permettant de générer des diagrammes de phases pour déterminer les équilibres de phases des systèmes solvants+biohuile. Ces modèles thermodynamiques doivent reposer sur des données expérimentales.

La première partie de ce chapitre permettra de déterminer les données nécessaires à la modélisation des équilibres de phases. Un inventaire des données disponibles dans littérature sera effectué et parmi les systèmes pour lesquels les données ne sont pas disponibles, les systèmes clés seront identifiés.

Dans les parties 2 et 3 de ce chapitre, les dispositifs expérimentaux pour la mesure des équilibres liquide-liquide et des équilibres liquide-vapeur seront décrits et les résultats des mesures seront présentés. Les calculs d'incertitude seront décrits, ainsi que les méthodes utilisées pour vérifier la cohérence thermodynamique des résultats obtenus.

IV.1. Mesures à réaliser

IV.1.1. Données nécessaires

IV.1.1.1. Types de données

Les schémas de procédé proposés dans le Chapitre III (III.2. Schémas de procédé) mettent en œuvre des extractions par solvant et des distillations. La conception et le dimensionnement des opérations de séparation requièrent des modèles thermodynamiques précis. Dans le cas de l'extraction liquide-liquide, le modèle donnera des informations à propos des équilibres liquide-liquide (ELL) entre les solutés, les solvants et l'eau (le diluant), et calculera les coefficients de partage et la sélectivité des solutés entre la phase organique et la phase aqueuse. On considère généralement les équilibres liquide-liquide des systèmes ternaires diluant-soluté-solvant pour décrire le comportement de l'ensemble du mélange. Cette hypothèse qui consiste à négliger les interactions entre les différents solutés du mélange est très répandue et utilisée dans l'industrie chimique et pétrolière. Dans le cas des distillations, le modèle donnera des informations sur les équilibres liquide-vapeur (ELV) entre les composés et calculera les coefficients de partage entre la phase liquide et la phase vapeur et les volatilités relatives. On considère généralement les ELV des systèmes binaires présents dans le mélange. Les Figures IV-1 et IV-2 présentent les deux schémas de procédé considérés avec la mise en évidence des données expérimentales nécessaires à la modélisation des équilibres de phases mis en jeu [1].

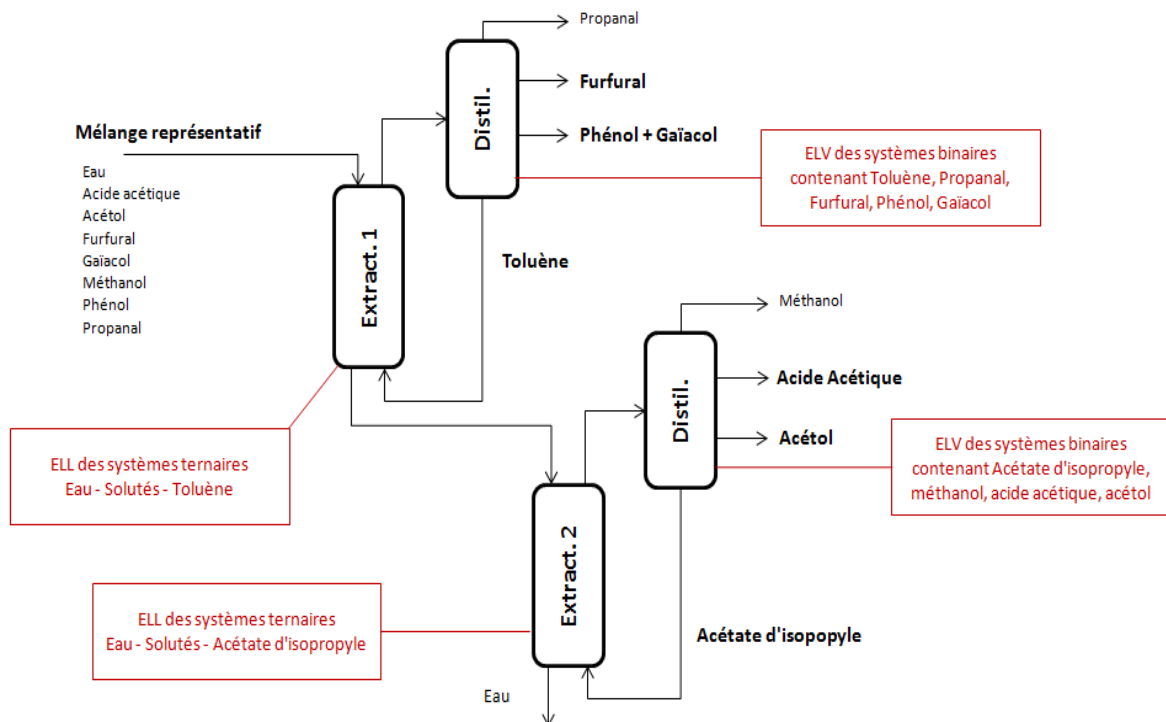


Figure IV-1 : Schéma de fractionnement de l'huile de pyrolyse n°1 avec les données nécessaires à la simulation des procédés

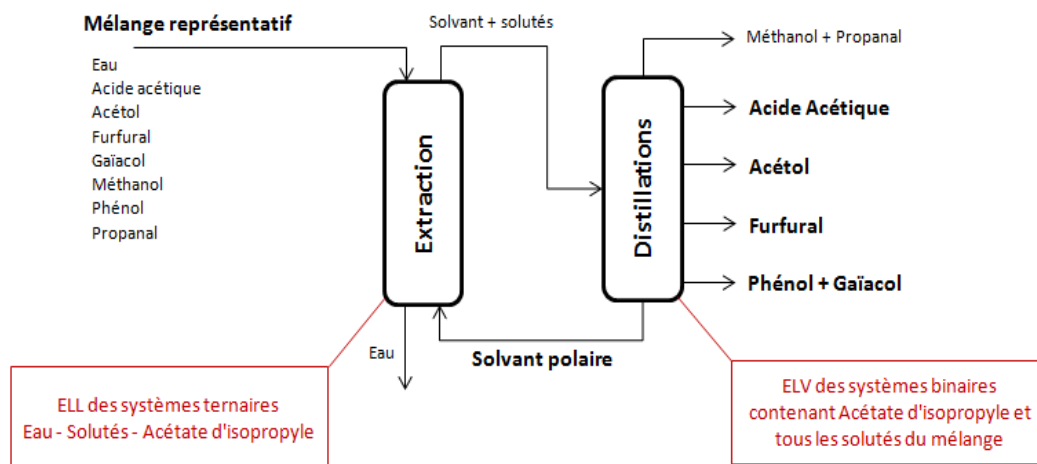


Figure IV-2 : Schéma de fractionnement de l'huile de pyrolyse n°2 avec les données nécessaires à la simulation des procédés

Les enthalpies d'excès et les enthalpies de vaporisation sont également des données importantes pour la simulation des opérations de distillation, notamment pour les bilans énergétiques. Il serait intéressant d'avoir des mesures d'enthalpies sur les mélanges introduits dans chaque colonne de distillation. Ces données n'ont cependant pas pu être réalisées par manque de temps. Certaines données d'enthalpies d'excès pour des composés du mélange représentatif et des solvants considérés sont disponibles dans la littérature. Ces données seront comparées aux données calculées par les modèles développés, afin d'estimer la précision de ceux-ci quant aux calculs d'enthalpies et donc quant aux bilans énergétiques qui seront réalisés (Chapitre V).

IV.1.1.2. Systèmes clés

Pour les extractions liquide-liquide, tous les ELL des systèmes ternaires eau-solvant-soluté seront considérés.

Les composés clés lors d'une distillation sont :

- le composé le moins volatil du distillat (composé clé 1)
- le composé le plus volatil du résidu (composé clé 2)

On considère généralement que tous les composés plus volatils que le composé clé 1 se retrouveront en phase vapeur dans le distillat, et que tous les composés moins volatils que le composé clé 2 se retrouveront en phase liquide dans le résidu. Il est nécessaire d'avoir des données d'équilibre liquide-vapeur du système binaire composé 1-composé 2. Même si cette méthode ne permet pas d'appréhender la complexité des ELV d'un mélange multi-constituants, il est communément accepté qu'elle donne une bonne approximation. Les expériences à réaliser en priorité pour les ELV sont sur les systèmes clés pour lesquels aucune donnée n'est disponible

IV.1.2. Données disponibles

Une étude bibliographique a été réalisée afin de recenser les données d'équilibre disponibles dans la littérature. Les Tableaux IV-1 et IV-2 présentent les systèmes pour lesquels des données d'équilibres sont disponibles dans la littérature et les systèmes pour lesquels des mesures sont à réaliser dans le cadre de cette étude. Le Tableau IV-3 présente les systèmes pour lesquels des mesures d'ELL ont été réalisées et les températures des tests. Le Tableau IV-4 présente les systèmes pour lesquels des mesures d'ELV ont été réalisées et les pressions des tests.

Tableau IV-1 : Données d'ELL ternaires disponibles dans la littérature (Ok) et à effectuer (X)

	Eau-Toluène-	Eau-Acétate d'isopropyle-
Acétol	X	X
Acide acétique	Ok	Ok
Furfural	Ok	X
Gaïacol	X	X
Méthanol	Ok	X
Phénol	Ok	Ok
Propanal	X	X

Tableau IV-2 : Données d'ELV disponibles dans la littérature et à effectuer (X)

	Acétol	Acide acétique	Furfural	Gaïacol	Méthanol	Phénol	Propanal	Toluène	Acétate d'isopropyle
Acide acétique	X								
Furfural	X								
Gaïacol									
Méthanol									
Phénol			X						
Propanal									
Toluène									
Acétate d'isopropyle	X						X		
Eau	X								

Tableau IV-3 : Systèmes ternaires et températures de tests des équilibres liquide-liquide

N°	Systèmes	Températures (K)
1	Eau + Acétate d'isopropyle + Acétol	298, 323
2	Eau + Acétate d'isopropyle + Furfural	298, 323
3	Eau + Acétate d'isopropyle + Gaiacol	298, 323
4	Eau + Acétate d'isopropyle + Méthanol	298, 323
5	Eau + Acétate d'isopropyle + Phénol	323
6	Eau + Acétate d'isopropyle + Propanal	298, 313
7	Eau + Toluène + Acétol	298, 323
8	Eau + Toluène + Propanal	298, 313

Tableau IV-4 : Systèmes et pressions de tests pour les équilibres liquide-vapeur

Systèmes	Pressions (kPa)
Acétol	5 ; 20 ; 50 ; 100
Acétol + Eau	5 ; 20 ; 50 ; 100
Acétol + Acide acétique	5 ; 20 ; 50 ; 100
Acétol + Acétate d'isopropyle	10 ; 20 ; 50 ; 100
Propanal + Acétate d'isopropyle	40 ; 60 ; 80 ; 100

Les mesures d'ELV des systèmes phénol-furfural et acétol-furfural n'ont pas pu être réalisés par manque de temps alors qu'ils avaient été identifiés comme systèmes clés. Des modèles thermodynamiques prédictifs ont été utilisés dans le cadre de cette étude pour estimer les ELV de ces systèmes. Cependant, il serait intéressant d'avoir des données expérimentales sur ces systèmes, d'autant plus que le modèle prédictif UNIFAC modifié (Dortmund), présenté dans le chapitre suivant, prédit un azéotrope entre l'acétol et le furfural. Les systèmes azéotropiques ne peuvent pas être séparés par distillation, il serait donc judicieux d'effectuer des mesures afin de vérifier ce comportement pour ce système.

IV.1.3. Matériel

Le Tableau III-10 présente les produits chimiques utilisés dans ce travail. La pureté des composés a été confirmée par chromatographie en phase gazeuse et par mesure des indices de réfraction et comparaison avec les valeurs de référence. Aucune purification supplémentaire n'a été effectuée. L'eau a été purifiée par un système Millipore avec une membrane de 0,22µm.

Tableau IV-5 : Echantillons des produits utilisés pour le travail expérimental

Composé	Numéro CAS	Fournisseur	Pureté (aire de pic %)	Méthode d'analyse ^a	Indice de réfraction	
					Mesuré ^b à 20°C et 101,25 kPa	Fournisseur
Acétol	116-09-6	Fisher Scientific	> 95,0%	GC-MS	1,4262	-
Acide acétique	64-19-7	Sigma Aldrich	> 99,9%	GC-MS	1,3720	1,3724
Furfural	98-01-1	Sigma Aldrich	> 99,0%	GC-MS	1,5264	1,5261
Gaïacol	90-05-1	Fisher Scientific	> 99,0%	GC-MS	1,5441	1,5429
Méthanol	67-56-1	Sigma Aldrich	> 99,99%	GC-MS	1,3293	1,3292
Phénol	108-95-2	Sigma Aldrich	> 99,5%	GC-MS	1,5405 ^c	1,5408 ^c
Propanal	123-38-6	Fisher Scientific	> 99,0%	GC-MS	1,3644	1,3646
Toluène	108-88-3	Sigma Aldrich	> 99,9%	GC-MS	1,4969	1,4967
Acétate d'isopropyle	108-21-4	VWR	> 99,0%	GC-MS	1,3779	1,3773

^aGC-MS : Chromatographie en phase gazeuse avec un spectromètre de masse. ^bMesuré avec un réfractomètre Anton Paar Abbemat 300 (incertitudes standards : indice de réfraction $u(n_D) = 10^{-4}$, pression (Indicateur barométrique GE Druck DPI 142) $u(p) = 0,029$ kPa, et température $u(T) = 0,03$ °C). ^cMesuré à $T = 41$ °C

IV.2. Equilibres liquide-liquide

IV.2.1. Dispositif expérimental et protocole

Le travail expérimental des mesures d'équilibres liquide-liquide est basé sur une méthode statique analytique et a été réalisé au laboratoire du CTP. Le dispositif expérimental est identique à celui présenté dans le Chapitre III (III.3.4.2. Dispositif expérimental et protocole) et est présenté dans la Figure IV-3. Il est constitué d'une cellule d'équilibre en verre de 100mL, fermée par un couvercle en acier inoxydable équipé de trois piquages pour le prélèvement de la phase liquide I, de la phase liquide II et de la phase vapeur (qui n'a pas été utilisé). Les piquages sont équipés de septums permettant d'éviter toute perte de matière. La température est mesurée avec une sonde de platine Pt100 Ω , ($u(T) = 0,1 K$). La cellule est plongée dans un bain d'eau thermostaté afin de maintenir la température du mélange. Toutes les mesures ont été réalisées à pression ambiante.

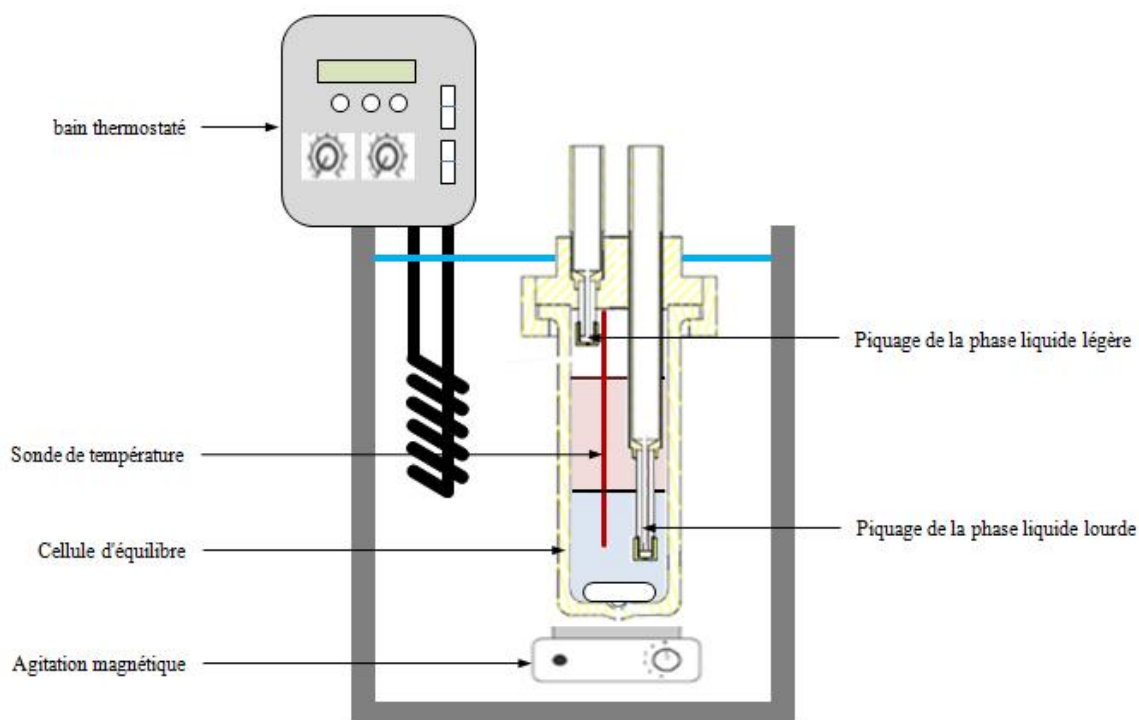


Figure IV-3 : Dispositif expérimental des mesures d'ELL

Les produits ont été introduits dans la cellule dans des quantités permettant que l'interface liquide-liquide se situe au dessus du piquage d'échantillonnage de la phase lourde, et en dessous du piquage d'échantillonnage de la phase légère. La cellule est ensuite plongée dans le bain d'eau thermostaté réglé à la température désirée et l'agitation magnétique est mise en route. Le mélange est agité pendant au moins 2 heures afin de maintenir l'émulsion et de permettre les transferts de matière entre les deux phases liquides, puis décanté pendant au moins 2 heures. Environ 1mL de chaque phase est ensuite prélevé et leurs compositions sont mesurées par chromatographie en phase gazeuse. Tous les

échantillons ont été injectés dans le chromatographe avec une température d'injecteur égale à 200°C et un débit de gaz vecteur (hélium) égal à 20 mL par minute. Un détecteur à ionisation de flamme (FID pour Flame Ionization Detector), et un détecteur à conductibilité thermique (TCD pour Thermal Conductivity Detector) ont été utilisés. La température du FID était réglée à 200°C et la température du TCD à 180°C. Toutes les colonnes utilisées avaient une longueur de 2m et un diamètre de 2mm. Le Tableau IV-6 présente les colonnes et les profils de températures utilisés pour les différents systèmes.

Tableau IV-6 : Conditions chromatographiques pour les mesures de compositions des différents systèmes

Systèmes	Nom de colonne	Profils de température du four				
		Température initiale (K)	Durée du palier (min)	Vitesse de chauffage (°C/min)	Température finale (K)	Durée du palier (min)
1,2, 3, 5	Chromosorb100	90	2	5	110	2
4, 6	20%OV210	120	2	20	180	5
7	30%RTX1	85	6	-	-	-
8	20%OV210	60	2	5	80	-

Les détecteurs TCD et FID ont été étalonnés en injectant des quantités connues de chaque composé. Les courbes d'étalonnage et les erreurs sur les quantités molaires injectées dans le chromatographe sont disponibles en Annexe F.

IV.2.2. Résultats

Les tableaux des résultats expérimentaux des ELL avec les incertitudes sont disponibles en Annexe G. Les diagrammes ternaires représentant les données expérimentales sont présentés dans le Chapitre V avec la modélisation des ELL (V.2. Modélisation des équilibres liquide-liquide).

La corrélation empirique de Othmer-Tobias [2] a été utilisée pour vérifier la régularité des données expérimentales d'ELL.

$$\ln\left(\frac{1-x_1^I}{x_1^I}\right) = a + b \ln\left(\frac{1-x_3^{II}}{x_3^{II}}\right) \quad (1)$$

Où x_1^I est la fraction molaire de l'eau dans la phase aqueuse, x_3^{II} est la fraction molaire du solvant dans la phase organique, et a et b sont des paramètres ajustés sur les données expérimentales. Les Figures IV-4 à IV-11 présentent les résultats de la corrélation Othmer-Tobias pour les systèmes étudiés. On peut observer que tous les graphiques ont une bonne régularité et que la plupart des coefficients de détermination sont proche de 1. Les seules données présentant un faible coefficient de détermination sont celles du système eau-gaïacol-acétate d'isopropyle (Figure IV-8). Si on prend en considération les incertitudes liées à l'approche d'Othmer-Tobias on peut considérer que la fiabilité des données de ce système est satisfaisante.

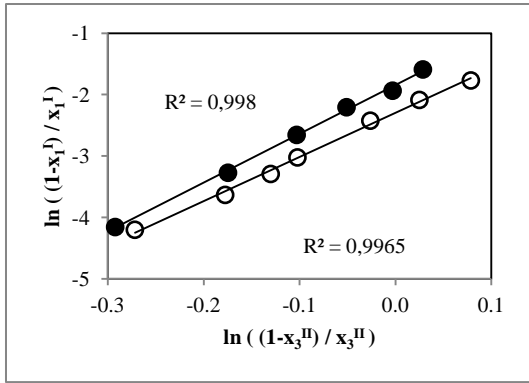


Figure IV-4: Traitement des données du système ternaire eau(1) – acétol(2) – toluène(3) avec la corrélation Othmer-Tobias (o) : 298,15 K. et (●) : 323,15 K

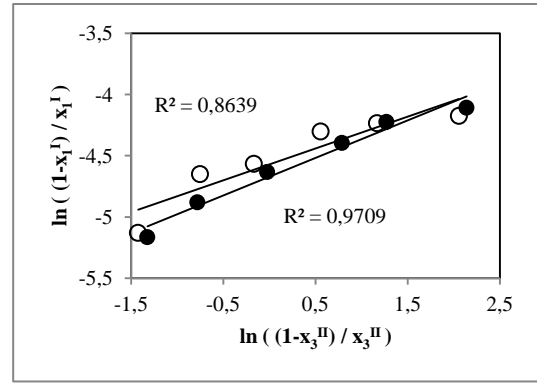


Figure IV-7: Traitement des données du système ternaire eau(1) – furfural(2) – acétate d'isopropyle(3) avec la corrélation Othmer-Tobias (o) : 298,15 K. et (●) : 323,15 K

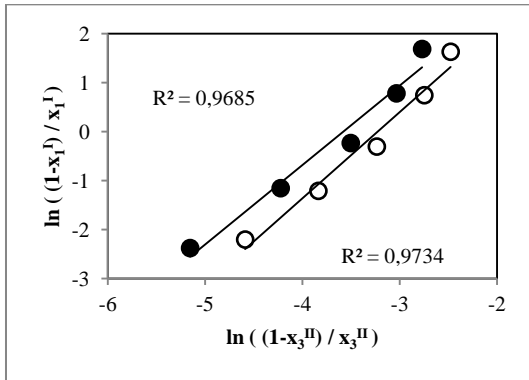


Figure IV-5: Traitement des données du système ternaire eau(1) – propanal(2) – toluène(3) avec la corrélation Othmer-Tobias (o) : 298,15 K. et (●) : 313,15 K

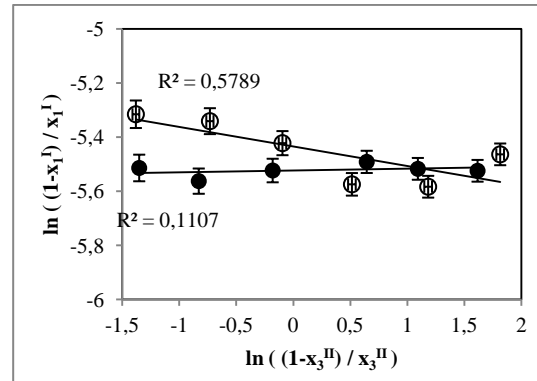


Figure IV-8: Traitement des données du système ternaire eau(1) – gaïacol(2) – acétate d'isopropyle(3) avec la corrélation Othmer-Tobias (o) : 298,15 K. et (●) : 323,15 K

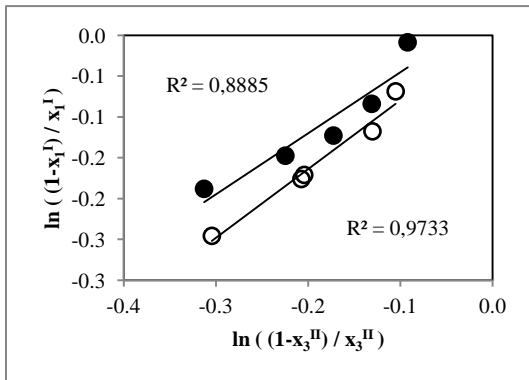


Figure IV-6: Traitement des données du système ternaire eau(1) – acétol(2) – acétate d'isopropyle(3) avec la corrélation Othmer-Tobias (o) : 298,15 K. et (●) : 323,15 K

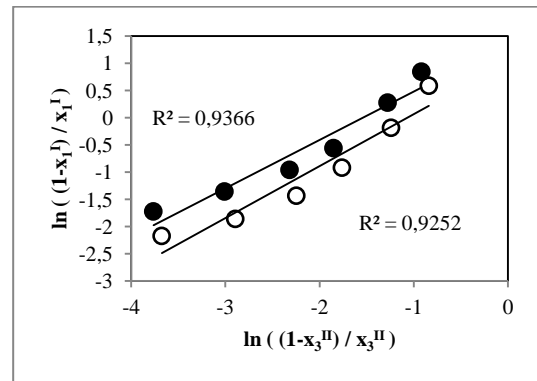


Figure IV-9: Traitement des données du système ternaire eau(1) – méthanol(2) – acétate d'isopropyle(3) avec la corrélation Othmer-Tobias (o) : 298,15 K. et (●) : 323,15 K

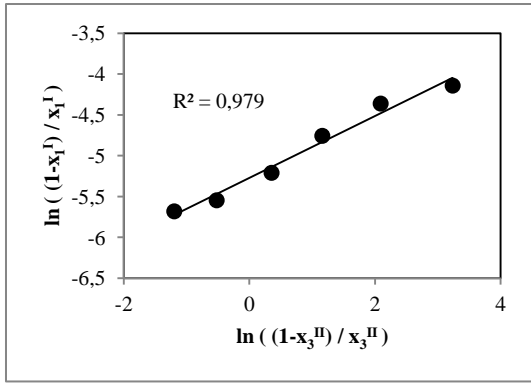


Figure IV-10: Traitement des données du système ternaire eau(1) – phénol(2) – acétate d'isopropyle(3) avec la corrélation Othmer-Tobias (●) : 323,15 K

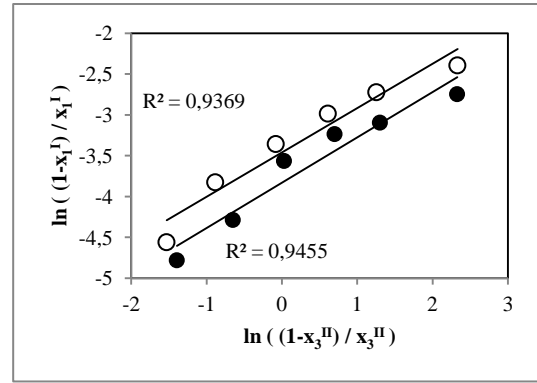


Figure IV-11: Traitement des données du système ternaire eau(1) – propanal(2) – acétate d'isopropyle(3) avec la corrélation Othmer-Tobias (o) : 298,15 K. et (●) : 313,15 K

Les incertitudes de la sonde de platine Pt100Ω pour les mesures de températures ont été déterminées suite à l'étalonnage de celle-ci $u(T) = 0,1 \text{ K}$.

Les incertitudes sur la composition molaire ont été calculées avec les erreurs sur les mesures des nombres de moles réalisées avec le FID et le TCD. L'étalonnage des détecteurs a été réalisé en injectant des quantités connues de produits. Une corrélation entre la quantité molaire injectée et les aires des pics du chromatogramme a été réalisée. L'erreur relative maximale $\left(\frac{\Delta n_i}{n_i}\right)$ de cette corrélation est de moins de 6,0% pour tous les composés. Les courbes d'étalonnage et les erreurs sur les quantités molaires injectées dans le chromatographe sont disponibles en Annexe F. La distribution des valeurs de quantités molaires a été considérée comme rectangulaire. L'incertitude relative sur la quantité molaire est donc $\frac{u(n_i)}{n_i} = \frac{\max(\Delta n_i/n_i)}{\sqrt{3}}$

Les incertitudes sur les compositions molaires ont été calculées avec l'équation ci-dessous. La démonstration de cette formule de calcul d'incertitude est disponible en Annexe H.

$$\frac{u(x_i)}{x_i} = \sqrt{(1 - x_i)^2 \cdot \left(\frac{u(n_i)}{n_i}\right)^2 + \sum_{j \neq i} \left[x_j^2 \cdot \left(\frac{u(n_j)}{n_j}\right)^2 \right]} \quad (2)$$

IV.2.3. Discussions

Un phénomène d'inversion de masses volumiques est observé pour les systèmes contenant du furfural, du gaïacol ou du phénol. Ces solutés ont une masse volumique supérieure à celle de l'eau alors que les solvants d'extraction utilisés ont des masses volumiques inférieures à celle de l'eau. La phase organique, qui contient majoritairement du solvant et du soluté, a une masse volumique inférieure à la phase aqueuse, qui contient majoritairement de l'eau, lorsqu'elle est riche en solvant, et une masse volumique supérieure à celle de l'eau lorsqu'elle est riche en soluté. Quand la masse volumique de la

phase organique est égale à la masse volumique de la phase aqueuse, une émulsion est obtenue mais la décantation est impossible car la gravité joue un rôle insuffisant dans la séparation de phases. L'étude de ce phénomène n'a pas été approfondie car il n'a pas d'impact sur le procédé d'extraction de molécules de l'huile de pyrolyse. Les concentrations des solutés étant faibles ce phénomène n'est pas observé. Cependant, ce phénomène a un impact sur les mesures réalisées. Lorsque la phase aqueuse et la phase organique ont des masses volumiques similaires, le phénomène de décantation est bien plus lent et peut éventuellement être incomplet lors du prélèvement des phases. L'étude du phénomène d'inversion des masses volumiques peut être approfondie en analysant la variation de masse volumique de chacune des phases afin de trouver la composition pour laquelle les masses volumiques des deux phases sont égales.

Ces données expérimentales d'ELL seront utilisées dans le chapitre suivant pour la modélisation thermodynamique des mélanges biohuile+solvant. Les mesures de ces données d'ELL ont fait l'objet d'un article publié dans le journal Fluid Phase Equilibria [3].

IV.3. Equilibres liquide-vapeur

IV.3.1. Dispositif expérimental

Le travail expérimental de mesure des ELV a été réalisé dans le laboratoire du CTP. Le dispositif expérimental ainsi que le protocole sont fondés sur une méthode statique présentée par Cesari et al. [4]. Le principe est de mesurer la température de bulle d'un mélange de composition connue à une pression fixée. La Figure IV-12 présente le schéma du dispositif expérimental mis en place. Les mélanges binaires sont pesés et introduits dans des proportions adéquates dans une cellule à double enveloppe de 75mL (6). Le condenseur (5) est connecté à la cellule à double enveloppe et le bain de refroidissement (4) est mis en route de manière à ce que la phase vapeur soit entièrement condensée et que la composition du mélange à l'intérieur de la cellule soit constante. La pression à l'intérieur de la cellule est régulée grâce à une pompe à vide (1) et à une vanne de régulation (3). Le bain de chauffage (9) et l'agitation magnétique (7) sont mis en route. La pression à l'intérieur de la cellule est mesurée grâce à un capteur PTX 611 0-6 bar (11) $u(P) = 0,01 \text{ kPa}$. Le capteur de pression a été étalonné en utilisant un standard numérique D&H 24610. La température à l'intérieur de la cellule est mesurée grâce à une sonde de platine Pt100 Ω (8) $u(T) = 0.1 \text{ K}$. La sonde de platine a été calibrée en utilisant une sonde de référence Hart Scientifique 25 Ohms sur une station HP 34420A. L'évolution de la pression et de la température est contrôlée grâce à un transmetteur (10). La température du système augmente jusqu'à atteindre l'équilibre liquide-vapeur. La pression et la composition du liquide étant fixées car toute la phase vapeur est condensée, un palier de température est observé lorsque la température de bulle est atteinte. La pression peut ensuite être fixée à une autre valeur.

Aucune analyse de composition n'est nécessaire dans ce protocole expérimental, ce qui constitue son principal atout car cela permet de réaliser les mesures rapidement. Son principal inconvénient est qu'il ne donne aucune information sur la courbe de rosée.

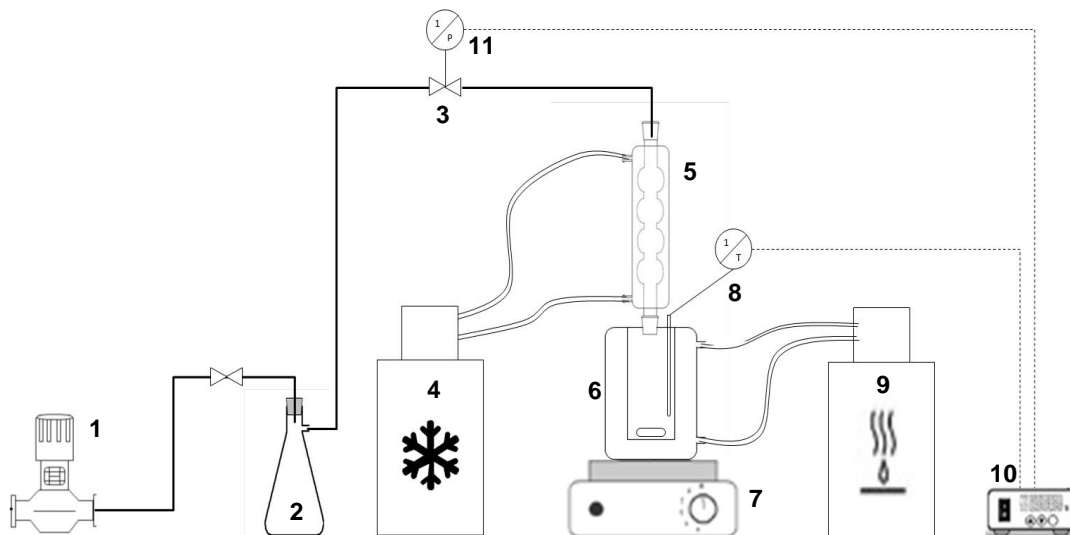


Figure IV-12 : Schéma du dispositif expérimental de mesures des ELV : 1. Pompe à vide ; 2. Tampon de pression ; 3. Vanne de régulation de pression ; 4. Bain de refroidissement (éthanol) ; 5. Condenseur total ; 6. Cellule à double enveloppe ; 7. Agitateur magnétique ; 8. Sonde de température ; 9. Bain de chauffage (huile silicone) ; 10 Transmetteur ; 11. Capteur de pression

IV.3.2. Résultats

Le Tableau IV-7 présente les résultats de températures de bulles en fonction de la pression pour l'acétol pur. Les Tableaux IV-8 à IV-11 et les Figures IV-13 à IV-16 présentent les résultats expérimentaux des ELV des systèmes binaires étudiés. Aucun comportement azéotropique n'est observé pour les quatre systèmes considérés.

On observe un léger aplatissement de la courbe de bulle du système acétol-acide acétique, pour les fortes concentrations en acétol. De plus, une coloration jaune a été constatée lors des expériences sur ce système lorsque la température dépasse les 85°C, et une répétabilité plus faible est observée pour les mesures de températures de bulle de ce système que sur les autres systèmes. Une expérience rapide a été menée sur ce système afin de comprendre ce phénomène. Le mélange acétol-acide acétique a été introduit dans la cellule dans des proportions massiques 1:1, puis chauffé 100°C pendant 1h à pression atmosphérique. Une coloration jaune est apparue et le mélange a été analysé au GC-MS. Deux nouveaux pics sont apparus prouvant une réaction entre les deux composés. Ces pics n'ont pas pu être caractérisés par GC-MS. Ces pics représentent respectivement 1,3% et 1,2% de l'aire totale du chromatogramme. La même expérience a été réalisée à 70°C et aucune coloration ni pic supplémentaire sur le GC-MS n'ont été observés. Une étude plus approfondie sur cette réaction devrait être menée afin de caractériser les produits de réaction et sa cinétique. Ceci permettra d'estimer si la séparation par distillation de ces composés est envisageable et à quelles conditions de pression et température. Sur la base de ces premières observations, nous négligerons cette réaction.

Tableau IV-7 : Mesures de température de bulle de l'acétol pur

Pression \kPa	T \K	u(T)
5,00	331,2	0,3
20,00	360,1	0,1
50,00	385,6	0,4
100,00	407,8	0,5
u(P) = 0,01 kPa		

Tableau IV-8 : Mesures expérimentales de températures de bulle pour le système acétol(1)-eau(2)

x1	u(x)	T \K	u(T)	x1	u(x)	T \K	u(T)
P = 5,00 kPa (u(P)=0,01)				P = 20,00 kPa (u(P)=0,01)			
0,1000	0,0008	309,3	0,1	0,1000	0,0011	335,5	0,1
0,2000	0,0009	310,5	0,1	0,2000	0,0009	336,8	0,2
0,3000	0,0018	312,2	0,3	0,3000	0,0018	338,0	0,2
0,4996	0,0013	314,6	0,5	0,4996	0,0013	341,0	0,3
0,6998	0,0010	318,0	2,0	0,6998	0,0010	345,6	0,1
0,7998	0,0009	321,3	0,1	0,7998	0,0009	349,2	0,2
0,9002	0,0008	324,4	0,2	0,9002	0,0008	353,2	0,1
P = 50,00 kPa (u(P)=0,01)				P = 100,00 kPa (u(P)=0,01)			
0,1000	0,0011	356,5	0,1	0,1000	0,0011	375,0	0,1
0,2000	0,0009	357,8	0,2	0,2000	0,0009	376,5	0,2
0,3000	0,0018	359,3	0,2	0,3000	0,0018	378,0	0,1
0,4996	0,0013	362,8	0,2	0,4996	0,0013	382,0	0,2
0,6998	0,0010	368,4	0,2	0,6998	0,0010	388,4	0,2
0,7998	0,0009	372,7	0,2	0,7998	0,0009	393,3	0,2
0,9002	0,0008	377,7	0,1	0,9002	0,0008	398,8	0,1

Tableau IV-9 : Mesures expérimentales de températures de bulle pour le système acide acétique(1)-acétol(2)

x1	u(x)	T \K	u(T)	x1	u(x)	T \K	u(T)
P = 5,00 kPa (u(P)=0,01)				P = 20,00 kPa (u(P)=0,01)			
0,1001	0,0025	330,3	1,0	0,1001	0,0025	360,0	1,1
0,2000	0,0022	330,2	1,9	0,2000	0,0022	359,6	1,7
0,3004	0,0020	330,1	1,6	0,3004	0,0020	359,9	2,1
0,4000	0,0019	328,9	1,3	0,4000	0,0019	358,8	1,3
0,5010	0,0018	326,9	0,9	0,5010	0,0018	356,6	1,0
0,6001	0,0018	325,7	0,8	0,6001	0,0018	355,2	0,6
0,7001	0,0018	322,8	1,0	0,7001	0,0018	352,7	0,6
0,8000	0,0018	321,1	0,7	0,8000	0,0018	350,5	0,4
0,8999	0,0021	318,6	0,2	0,8999	0,0021	347,7	0,2
P = 50,00 kPa (u(P)=0,01)				P = 100,00 kPa (u(P)=0,01)			
0,1001	0,0025	384,9	1,2	0,1001	0,0025	406,0	1,0
0,2000	0,0022	384,1	0,8	0,2000	0,0022	405,3	0,6
0,3004	0,0020	384,5	1,7	0,3004	0,0020	405,4	1,1
0,4000	0,0019	383,1	0,6	0,4000	0,0019	404,2	0,2
0,5010	0,0018	381,0	0,5	0,5010	0,0018	401,9	0,5
0,6001	0,0018	379,6	0,5	0,6001	0,0018	400,7	0,6
0,7001	0,0018	376,9	0,4	0,7001	0,0018	398,1	0,4
0,8000	0,0018	374,7	0,4	0,8000	0,0018	395,9	0,5
0,8999	0,0021	372,0	0,3	0,8999	0,0021	393,1	0,2

Tableau IV-10 : Mesures expérimentales de températures de bulle pour le système acétate d'isopropyle(1)-acétol(2)

x1	u(x)	T \K	u(T)	x1	u(x)	T \K	u(T)
P = 10,00 kPa (u(P)=0,01)				P = 20,00 kPa (u(P)=0,01)			
0,1000	0,0026	323,4	0,6	0,1000	0,0026	340,1	0,4
0,2000	0,0025	314,7	0,2	0,2000	0,0025	330,9	0,2
0,3000	0,0025	310,5	0,1	0,3000	0,0025	325,4	0,4
0,4001	0,0025	309,7	0,4	0,4001	0,0025	325,1	0,3
0,5000	0,0026	310,0	0,5	0,5000	0,0026	325,4	0,5
0,6000	0,0028	308,3	0,7	0,6000	0,0028	323,4	0,8
0,7002	0,0031	307,4	0,2	0,7002	0,0031	322,1	0,2
0,7999	0,0035	307,0	0,4	0,7999	0,0035	321,7	0,4
0,9000	0,0040	305,0	0,1	0,9000	0,0040	319,6	0,2
P = 50,00 kPa (u(P)=0,01)				P = 100,00 kPa (u(P)=0,01)			
0,1000	0,0026	365,2	0,5	0,1000	0,0026	388,7	0,5
0,2000	0,0025	355,2	0,2	0,2000	0,0025	377,4	0,2
0,3000	0,0025	348,7	0,2	0,3000	0,0025	369,6	0,2
0,4001	0,0025	348,7	0,2	0,4001	0,0025	369,7	0,4
0,5000	0,0026	348,9	0,6	0,5000	0,0026	370,2	0,2
0,6000	0,0028	346,9	1,3	0,6000	0,0028	366,9	1,0
0,7002	0,0031	345,0	0,4	0,7002	0,0031	365,7	0,4
0,7999	0,0035	344,3	0,3	0,7999	0,0035	365,1	0,4
0,9000	0,0040	342,4	0,2	0,9000	0,0040	362,6	0,2

Tableau IV-11 : Mesures expérimentales de températures de bulle pour le système acétate d'isopropyle(1)-propanal(2)

x1	u(x)	T \K	u(T)	x1	u(x)	T \K	u(T)
P = 40,05 kPa (u(P)=0,01)				P = 60,12 kPa (u(P)=0,01)			
0,0999	0,0027	300,1	0,1	0,0999	0,0027	310,2	0,1
0,2000	0,0026	302,4	0,1	0,2000	0,0026	312,8	0,2
0,3000	0,0021	304,9	0,2	0,3000	0,0021	315,4	0,3
0,4007	0,0027	307,7	0,1	0,4007	0,0027	318,4	0,2
0,4996	0,0023	310,6	0,1	0,4996	0,0023	321,4	0,1
0,5986	0,0028	314,4	0,3	0,5986	0,0028	325,0	0,1
0,6998	0,0031	318,2	0,1	0,6998	0,0031	329,5	0,3
0,7998	0,0029	323,1	0,1	0,7998	0,0029	334,3	0,2
0,8997	0,0029	328,5	0,3	0,8997	0,0029	339,6	0,2
P = 80,19 kPa (u(P)=0,01)				P = 100,26 kPa (u(P)=0,01)			
0,0999	0,0027	318,0	0,2	0,0999	0,0027	324,4	0,1
0,2000	0,0026	320,6	0,1	0,2000	0,0026	327,1	0,1
0,3000	0,0021	323,3	0,2	0,3000	0,0021	329,7	0,1
0,4007	0,0027	326,5	0,1	0,4007	0,0027	333,2	0,1
0,4996	0,0023	329,6	0,1	0,4996	0,0023	336,1	0,1
0,5986	0,0028	333,6	0,1	0,5986	0,0028	340,5	0,1
0,6998	0,0031	338,0	0,3	0,6998	0,0031	344,9	0,2
0,7998	0,0029	342,8	0,1	0,7998	0,0029	349,5	0,1
0,8997	0,0029	348,0	0,2	0,8997	0,0029	354,9	0,2

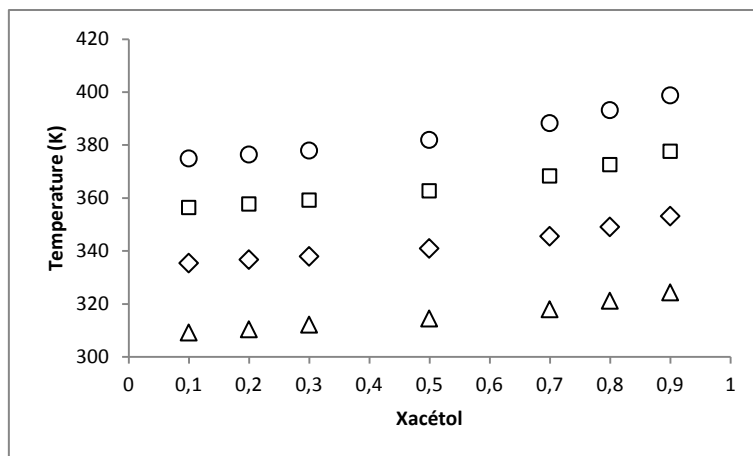


Figure IV-13 : Données expérimentales d'ELV du système acétol-eau (o) : 100,00 kPa ; (◇) : (□) : 50,00 kPa ; 20,00 kPa ; (Δ) : 5,00 kPa

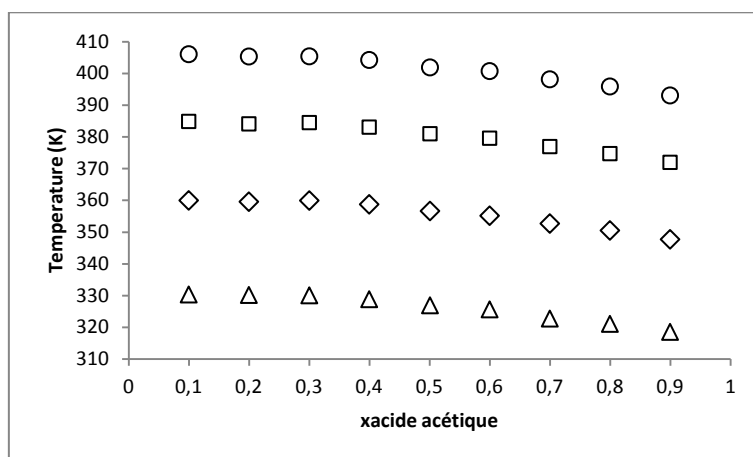


Figure IV-14 : Données expérimentales d'ELV du système acide acétique-acétol (o) : 100,00 kPa ; (◇) : (□) : 50,00 kPa ; 20,00 kPa ; (Δ) : 5,00 kPa

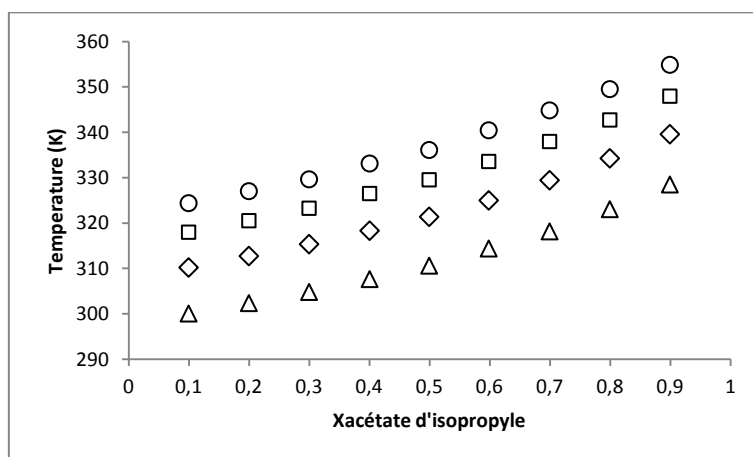


Figure IV-15 : Données expérimentales d'ELV du système acétate d'isopropyle-acétol (o) : 100,00 kPa ; (◇) : (□) : 50,00 kPa ; 20,00 kPa ; (Δ) : 10,00 kPa

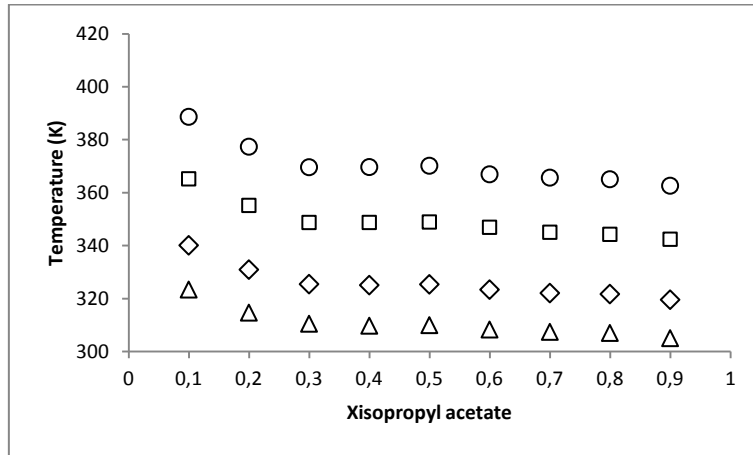


Figure IV-16 : Données expérimentales d'ELV du système acétate d'isopropyle-propanal (o) : 100,26 kPa ; (◇) : (□) : 80,19 kPa ; 60,12 kPa ; (Δ) : 40,05 kPa

Plusieurs tests existent pour vérifier la cohérence de données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur. On peut citer entre autres les tests de Van Ness [5] et de Herington [6] qui sont les plus largement utilisés. Ces tests estiment la cohérence des données de type TPXY, or les données expérimentales réalisées sont des données de type TPX. L'erreur mesurée lors de l'étalonnage de la sonde de température est $e(T) = 0,10\text{ }^{\circ}\text{C}$. L'incertitude sur la température est calculée selon l'équation suivante :

$$\frac{u(T)}{T} = \sqrt{\left(\frac{e(T)}{T}\right)^2 + \left(\frac{\sigma(T)}{T}\right)^2} \quad (3)$$

Où $\sigma(T)$ est l'écart type des mesures de températures réalisées.

L'erreur mesurée lors de l'étalonnage du capteur de pression est $u(P) = 0,01\text{ kPa}$. L'incertitude sur la température est calculée selon l'équation suivante :

$$\frac{u(P)}{P} = \sqrt{\left(\frac{e(P)}{P}\right)^2 + \left(\frac{\sigma(P)}{P}\right)^2} \quad (4)$$

La composition molaire des mélanges est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_j} = \frac{m_i / MW_i}{\sum m_j / MW_j} \quad (5)$$

Où MW_i est la masse molaire du composé i .

L'erreur sur la masse de composé dans la cellule à double enveloppe est due à deux sources :

- L'erreur de la balance : $\Delta m_i^{balance} = 0,001\text{ g}$

- La quantité de composé en phase vapeur contenue dans le condenseur. Le volume du condenseur est de 0,1L et la phase vapeur a été considérée comme un gaz parfait.

$$\Delta m_i^{condenseur} = \frac{P V MW_i}{R T}$$

$$\Delta m_i = \Delta m_i^{condenseur} + \Delta m_i^{balance} \quad (6)$$

Les calculs d'incertitudes sur les compositions molaires ont été réalisés avec les équations suivantes. La démonstration de ce calcul d'incertitude est similaire à celle du calcul d'incertitude sur les compositions de phases pour les ELL, présentée en Annexe H.

$$\frac{u(n_i)}{n_i} = \frac{\Delta n_i}{n_i \sqrt{3}} = \frac{\Delta m_i}{n_i MW_i \sqrt{3}} = \frac{\Delta m_i}{m_i \sqrt{3}} \quad (7)$$

$$\frac{u(x_i)}{x_i} = \sqrt{(1 - x_i)^2 \cdot \left(\frac{u(n_i)}{n_i}\right)^2 + \sum_{j \neq i} \left[x_j^2 \cdot \left(\frac{u(n_j)}{n_j}\right)^2 \right]} \quad (8)$$

Ces données expérimentales d'ELV seront utilisées dans le chapitre suivant pour la modélisation thermodynamique des mélanges biohuile+solvant.

Conclusion et Perspectives

Les données nécessaires à la simulation des procédés proposés en Chapitre III ont été identifiées. Il s'agit des données d'ELL ternaires eau-soluté-solvant pour les extractions liquide-liquide, et des données d'ELV binaires de tous les composés impliqués dans des distillations. Parmi ces données, les systèmes clés ont été identifiés. L'ensemble des données d'ELL ternaires doivent être utilisées, ainsi que les données d'ELV sur les paires de composés impliqués dans des séparations par distillation et ayant les températures d'ébullition les plus proches. Un état de l'art a été réalisé afin de déterminer les données nécessaires disponibles dans la littérature, et les données devant être mesurées. Huit systèmes ternaires ont été identifiés pour les ELL et six systèmes binaires ont été identifiés pour les ELV. L'ensemble des données d'ELL nécessaires ont été mesurées, et pour les ELV 4 systèmes sur 6 ont été étudiés.

Les mesures d'ELL ont été effectuées sur les systèmes ternaires à deux températures grâce à une méthode statique analytique. Les compositions des deux phases liquides ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse avec un TCD et un FID, préalablement étalonnés. La fiabilité des résultats a été vérifiée grâce à la corrélation d'Othmer-Tobias. Les mesures d'ELV ont été effectuées sur les systèmes binaires et sur l'acétol pur grâce à une méthode statique. Le dispositif expérimental mis en place permet la mesure de la température de bulle de mélanges binaires de compositions connues à des pressions fixées. L'ensemble de ces données avec des données de la littérature ont été utilisées dans le chapitre suivant pour la modélisation des équilibres de phases.

Le dispositif mis en place pour les mesures d'ELV a permis d'obtenir des données expérimentales relativement rapidement mais ne permet d'avoir des informations que sur la température de bulle et pas sur la température de rosée. Il serait judicieux d'utiliser un autre dispositif expérimental pour obtenir des informations sur la courbe de rosée du système acétol-acide acétique. On constate un aplatissement de la courbe de bulle, ce qui signifie que la température de bulle et la température de rosée sont proches. Ce genre de comportement conduit à une séparation par distillation difficile et coûteuse (nombre de plateaux, énergie). Il serait donc intéressant d'avoir des informations plus complètes quant aux ELV de ce système, d'autant plus que ces deux composés sont les composés cibles du procédé de bioraffinage. Les ELV des systèmes binaires acétol-furfural et phénol-furfural devraient également être mesurés car ils ont été identifiés comme systèmes clés.

Références

- [1] R. H. Perry, *Perry's Chemical Engineers' Handbook 7Th Edition*, McGraw Hill. 1999.
- [2] D. F. Othmer and P. E. Tobias, "Liquid-Liquid Extraction Data -Toluene and Acetaldehyde Systems," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 34, no. 6, pp. 690–692, Jun. 1942.
- [3] C. Stephan, M. Dicko, P. Stringari, and C. Coquelet, "Liquid-liquid equilibria of water + solutes (acetic acid/ acetol/furfural/guaiacol/methanol/phenol/propanal) + solvents (isopropyl acetate/toluene) ternary systems for pyrolysis oil fractionation," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 468, pp. 49–57, Jul. 2018.
- [4] L. Cesari, S. Namysl, L. Canabady-Rochelle, and F. Mutelet, "Phase equilibria of phenolic compounds in water or ethanol," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 453, no. Supplement C, pp. 58–66, Dec. 2017.
- [5] H. C. V. Ness, S. M. Byer, and R. E. Gibbs, "Vapor-Liquid equilibrium: Part I. An appraisal of data reduction methods," *AIChE J.*, vol. 19, no. 2, pp. 238–244.
- [6] G. M. HERINGTON, "Tests for Consistency of Experimental Isobaric Vapour-Liquid Equilibrium Data," *J Inst Pet.*, vol. 37, pp. 457–470, 1951.

Chapitre V : MODELISATION THERMODYNAMIQUE

Résumé

Les principes fondamentaux des équilibres de phases sont rappelés dans la première partie de ce chapitre. La notion de fugacité et les conditions d'équilibres de phases sont abordées ainsi que les différentes approches pour les décrire (approches φ - φ , γ - φ et γ - γ). Les modèles thermodynamiques utilisés sont ensuite présentés. Dans la deuxième partie la modélisation des ELL est détaillée. Les données expérimentales utilisées sont les données présentées dans le chapitre précédent et des données issues de la littérature. Les paramètres des modèles NRTL et UNIQUAC ont été régressés. Le modèle NRTL représente de manière plus précise les ELL que le modèle UNIQUAC et ces deux modèles apportent une amélioration significative par rapport au modèle prédictif UNIFAC modifié (Dortmund). Dans la troisième partie de ce chapitre, la modélisation des ELV est détaillée. Les paramètres du modèle NRTL ont été régressés sur les données expérimentales présentées dans le chapitre précédent. Le modèle Hayden O'Connell a été utilisé pour décrire la non-idéalité de la phase vapeur. L'utilisation du modèle NRTL apporte une amélioration significative pour le calcul des ELV par rapport au modèle prédictif UNIFAC modifié (Dortmund). Pour les systèmes binaires dont les données d'ELV sont disponibles dans la littérature les paramètres du modèle NRTL par défaut du logiciel Aspen PlusTM ont été utilisés. Pour les systèmes binaires n'ayant aucune donnée d'ELV disponibles, les paramètres du modèle NRTL ont été calculés à partir de données générées avec le modèle prédictif UNIFAC modifié (Dortmund). Dans la quatrième partie de ce chapitre, une évaluation des modèles thermodynamiques est proposée. Le modèle NRTL pour la représentation des ELL est évalué en comparant des données expérimentales de coefficients de partage lors de mélange biohuile synthétique+solvant. L'évaluation de ce modèle est satisfaisante pour le système biohuile+acétate d'isopropyle mais n'est pas satisfaisante pour le système biohuile+toluène. Les modèles NRTL et Hayden O'Connell pour la représentation des ELV sont évalués en comparant des données de la littérature d'enthalpies de systèmes binaires et d'ELV de systèmes ternaires avec les valeurs calculées par ces modèles. L'évaluation de ces modèles est satisfaisante et ils pourront être utilisés pour la simulation de colonnes de distillation.

Introduction

Dans le Chapitre III, deux schémas de procédé de bioraffinage ont été proposés afin d'extraire les molécules cibles de l'huile de pyrolyse. Le produit entrant de ces schémas de procédés est le mélange représentatif de la biohuile et les molécules cibles sont l'acétol, l'acide acétique, le furfural et les phénols. Les schémas de procédés contiennent des opérations unitaires d'extraction liquide-liquide et de distillation. Les solvants sélectionnés sont l'acétate d'isopropyle et le toluène.

Dans le Chapitre IV, les données expérimentales disponibles dans la littérature et les données nécessaires à la modélisation des équilibres de phases ont été identifiées. Les protocoles expérimentaux et les résultats ont été présentés.

Ce chapitre présente la modélisation thermodynamique des équilibres de phases mis en jeu dans les procédés de séparation considérés. L'objectif est d'utiliser les données expérimentales présentées dans le chapitre précédent afin de développer des modèles thermodynamiques cohérents pour la représentation des ELL et des ELV des systèmes biohuile+solvant.

Des rappels de thermodynamiques sont présentés dans la première partie. Ils concernent le calcul de la non-idéalité des phases, les conditions d'équilibre entre phases et la présentation des différents types de diagrammes d'ELL et d'ELV. Les modèles thermodynamiques utilisés sont également présentés dans cette partie.

La modélisation des équilibres de phases est ensuite présentée dans les parties 2 et 3 du chapitre. La partie 4 de ce chapitre traite de l'évaluation des modèles développés.

V.1. Rappels de thermodynamique

La simulation de procédés de séparation tels que la distillation ou l'extraction liquide-liquide nécessite des diagrammes de phases des composés considérés. Il est primordial d'avoir recours à des modèles thermodynamiques permettant de décrire les équilibres de phases avec précision. Dans notre cas, les paramètres des modèles thermodynamiques utilisés doivent être régressés sur des données expérimentales d'ELL et d'ELV. Cette partie présente la théorie concernant ces équilibres de phases et les modèles utilisés pour cette étude.

V.1.1. Equilibres de phases

Si on considère deux phases isolées (absence d'échange de chaleur ou de travail avec l'extérieur) et non réactive, l'équilibre thermodynamique est le point stationnaire pour lequel l'entropie du système est maximum. C'est-à-dire qu'à l'équilibre thermodynamique, la température, la pression et les potentiels chimiques sont égaux en tous points. Le potentiel chimique (μ_i) est une variable intensive qui régit les transferts de matière des composés. L'équation décrivant le potentiel chimique d'un constituant i est donnée ci-dessous :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} = \bar{G}_i \quad (1)$$

Où G est l'énergie de Gibbs et \bar{G}_i est l'énergie de Gibbs molaire partielle. Lorsque plusieurs phases sont en équilibre, les potentiels chimiques de chacun des composés sont égaux dans toutes les phases. La température et la pression dans les différentes phases peuvent être mesurées facilement. Cependant, le potentiel chimique ne peut pas être mesuré et ne peut pas être directement calculé à partir de données mesurables. La fugacité est une propriété thermodynamique qui est reliée à la fois au potentiel chimique et à des propriétés mesurables expérimentalement.

V.1.1.1. Fugacité et coefficient de fugacité

Pour un gaz parfait, l'énergie de Gibbs et le potentiel chimique sont déterminés par les équations suivantes :

$$G_i^{gp} = \Gamma_i(T) + RT \ln P \quad (2)$$

$$\mu_i^{gp} = \Gamma_i(T) + RT \ln x_i P \quad (3)$$

Où $\Gamma_i(T)$, correspond à un état de référence, dépendant uniquement de la température. Le concept de *fugacité* permet de décrire l'écart à l'idéalité d'un fluide réel. La fugacité pour un corps pur (f_i^0) est définie par l'équation suivante :

$$G_i = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i^0 \quad (4)$$

En reprenant les équations (2) et (4), on peut introduire la notion d'énergie de Gibbs résiduelle (G_i^R). On obtient :

$$G_i^R = G_i - G_i^{gp} = RT \ln \left(\frac{f_i^0}{P} \right) ; (T = \text{const}) \quad (5)$$

La fugacité d'un composé dans un mélange (\hat{f}_i) est définie par l'équation suivante :

$$\bar{G}_i^R = \mu_i - \mu_i^{gp} = RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{x_i P} \right) ; (T = \text{const}) \quad (6)$$

Il est possible de relier la fugacité d'un composé en solution à son potentiel chimique (Eq. 6). Cette équation montre que l'égalité des potentiels chimiques, nécessaire pour les équilibres de phases, revient à une égalité de fugacités. On peut également introduire le coefficient de fugacité (adimensionnel) en phase vapeur et en phase liquide:

$$\hat{\phi}_i^V = \frac{\hat{f}_i^V}{y_i P} \quad (7)$$

$$\hat{\phi}_i^L = \frac{\hat{f}_i^L}{x_i P} \quad (8)$$

On obtient :

$$\mu_i - \mu_i^{gp} = RT \ln(\hat{\phi}_i) \quad (9)$$

Pour un gaz parfait, le coefficient de fugacité est égal à 1. C'est-à-dire que la fugacité des composés est égale à leurs pressions partielles.

V.1.1.2. Activité et coefficient d'activité

L'utilisation du modèle du *gaz parfait* comme référence pour les calculs des propriétés d'un fluide est très utile. Cela se formalise par l'introduction des *propriétés résiduelles* et du *coefficient de fugacité*. Un autre modèle est très utilisé pour le calcul des propriétés d'un fluide à l'état liquide, celui de la *solution idéale*. Ce modèle se formalise par l'introduction des *propriétés d'excès* et du *coefficient d'activité*.

Dans un mélange idéal, les interactions entre les différents composés du mélange sont négligées, et la fugacité d'un composé en solution est égale à sa fugacité en corps pur multipliée par sa proportion molaire dans le mélange, ce qui donne les équations suivantes :

$$\hat{f}_i^{id} = x_i f_i^0 \quad (10)$$

$$\mu_i^{id} = \bar{G}_i^{id} = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i^{id} \quad (11)$$

L'énergie de Gibbs d'excès et l'énergie de Gibbs partielle d'excès se définissent par les équations suivantes :

$$G^E = G - G^{id} \quad (12)$$

$$\bar{G}_i^E = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{id} \quad (13)$$

En considérant les équations (11) et (13) on obtient :

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^0} \quad (14)$$

Le *coefficient d'activité* permet de décrire la non-idéalité d'un mélange en phase liquide. Le coefficient d'activité d'un composé (γ_i) est le rapport de sa fugacité en solution (\hat{f}_i) et de la fugacité du composé pur aux mêmes conditions de pression et température (f_i^0) multipliée par la composition molaire (x_i).

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^0} \quad (15)$$

On obtient :

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (16)$$

A noter que pour un mélange idéal le coefficient d'activité est égal à 1 et l'énergie de Gibbs d'excès est égale à 0.

V.1.1.3. Evaluation des propriétés

Il est possible de relier le coefficient de fugacité d'un composé à des propriétés mesurables :

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_0^P \left(\frac{\partial(nZ - n)}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \frac{dP}{P} \quad (17)$$

Où Z est le facteur de compressibilité :

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (18)$$

Il est possible d'obtenir Z à partir d'équations d'état. Les équations d'état utilisées dans le cadre de cette thèse sont présentées dans la sous-partie suivante (V.1.2. Modèles thermodynamiques).

Des modèles thermodynamique permettant la détermination du coefficient d'activité sont également disponibles. Ces modèles sont appelés modèles de solution ou modèles G^E . Les modèles de solution utilisés dans le cadre de cette thèse sont décrits dans la sous-partie suivante (V.1.2. Modèles thermodynamiques).

A partir des coefficients de fugacité et des coefficients d'activité des composés, l'énergie de Gibbs du mélange est déterminée. Il est ensuite possible de calculer l'ensemble des propriétés thermodynamiques du mélange considéré (enthalpie, masse volumique, entropie...).

V.1.1.4. Conditions d'équilibre de phases

Comme il a été mentionné précédemment, l'équilibre entre deux phases suppose l'égalité des fugacités de chacun des composés. Il existe plusieurs méthodes pour le calcul des fugacités et donc plusieurs méthodes pour décrire l'équilibre entre les phases.

La **méthode directe (ou approche φ - φ)** peut être utilisée pour décrire les équilibres liquide-vapeur. La fugacité des deux phases est déterminée grâce à une équation d'état permettant de calculer le facteur de compressibilité (Z) puis le coefficient de fugacité (φ).

$$\mu_i^V = \mu_i^L \quad (19)$$

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad (20)$$

$$y_i \hat{\varphi}_i^V = x_i \hat{\varphi}_i^L \quad (21)$$

Cette méthode a notamment l'avantage de pouvoir être utilisée à la fois à des hautes et basses pressions.

La **méthode combinée (ou approche γ - φ)** peut également être utilisée pour décrire les équilibres liquide-vapeur. La non-idéalité de la phase vapeur est décrite par le coefficient de fugacité et la non-idéalité de la phase liquide est décrite par le coefficient d'activité.

$$\mu_i^V = \mu_i^L \quad (22)$$

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad (23)$$

$$y_i \hat{\varphi}_i P = x_i \gamma_i f_i^0 \quad (24)$$

La fugacité des composés purs est calculée de la manière suivante, en considérant le volume molaire constant sur l'intervalle P - P^{sat} :

$$f_i^0 = \varphi_i^{sat} P_i^{sat} \exp \left[\frac{V_i^L (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (25)$$

Où φ_i^{sat} est le coefficient de fugacité du composé pur à la pression de vapeur saturante :

$$\ln \hat{\varphi}_i^{sat} = \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \quad (26)$$

Le terme exponentiel est appelé le facteur correctif de Poynting (\mathcal{P}) et il permet la correction de la fugacité de la phase liquide en fonction de la pression. L'équation (24) peut s'écrire de la manière suivante :

$$y_i \phi_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (27)$$

Avec,

$$\phi_i = \frac{\hat{\varphi}_i}{\mathcal{P} \varphi_i^{sat}} \quad (28)$$

L'approche γ - ϕ implique l'utilisation d'une équation d'état pour déterminer le coefficient de fugacité de la phase vapeur, et d'un modèle de solution pour le calcul du coefficient d'activité de la phase liquide.

Pour décrire les équilibres liquide-liquide on utilise généralement l'approche γ - γ . La non-idéalité des deux phases liquides est décrite par les coefficients d'activité.

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II} \quad (29)$$

Car l'état de référence est le même et donc $f_i^{0,I} = f_i^{0,II}$

V.1.1.5. Diagrammes de phases

L'objectif du travail expérimental et de la modélisation est de présenter des comportements d'équilibre de phases sous forme de diagrammes de phases. En fonction des composés considérés différents équilibres de phases sont mis en jeu. Ces comportements peuvent facilement être observés et comparés à l'aide de diagrammes. Ces diagrammes seront utiles par la suite pour la conception des unités de séparation (décanteur, colonnes de distillation, colonnes d'extraction liquide-liquide). Les diagrammes utilisés dans la suite de l'étude sont présentés ici. Il s'agit des diagrammes d'ELV binaires et des diagrammes d'ELL ternaires.

V.1.1.5.1. Diagrammes d'équilibre liquide-vapeur

Les diagrammes binaires d'ELV permettent de définir les pressions, températures et compositions de la phase liquide et de la phase vapeur d'un système constitué de deux composés. La classification des diagrammes de phases proposée par Raal et Mühlbauer [1] les divise en 5 types. La Figure V-1 représente les diagrammes de type I, II et III à basse pression. Les systèmes représentés par un diagramme de type I ont des températures d'ébullitions comprises entre celles des deux composés purs. Le mélange de ces composés a un faible écart à l'idéalité. Les diagrammes de type II et III sont utilisés pour représenter les systèmes ayant un azéotrope homogène. Un azéotrope correspond à un point de pression et de température où la composition de la phase liquide et la composition de la phase vapeur sont égales. L'azéotrope peut être à un minimum de température (Type II) ou à un maximum de température (Type III). Lorsqu'un système binaire a un comportement azéotropique la séparation par distillation directe est impossible. Les diagrammes de type IV présentent un azéotrope hétérogène (Figure V-2). C'est-à-dire que les deux composés du système sont partiellement miscibles. A la température d'azéotrope il y a présence de trois phases : une phase vapeur et deux phases liquides. Les diagrammes de type V présentent un azéotrope homogène et un azéotrope hétérogène (Figure V-3).

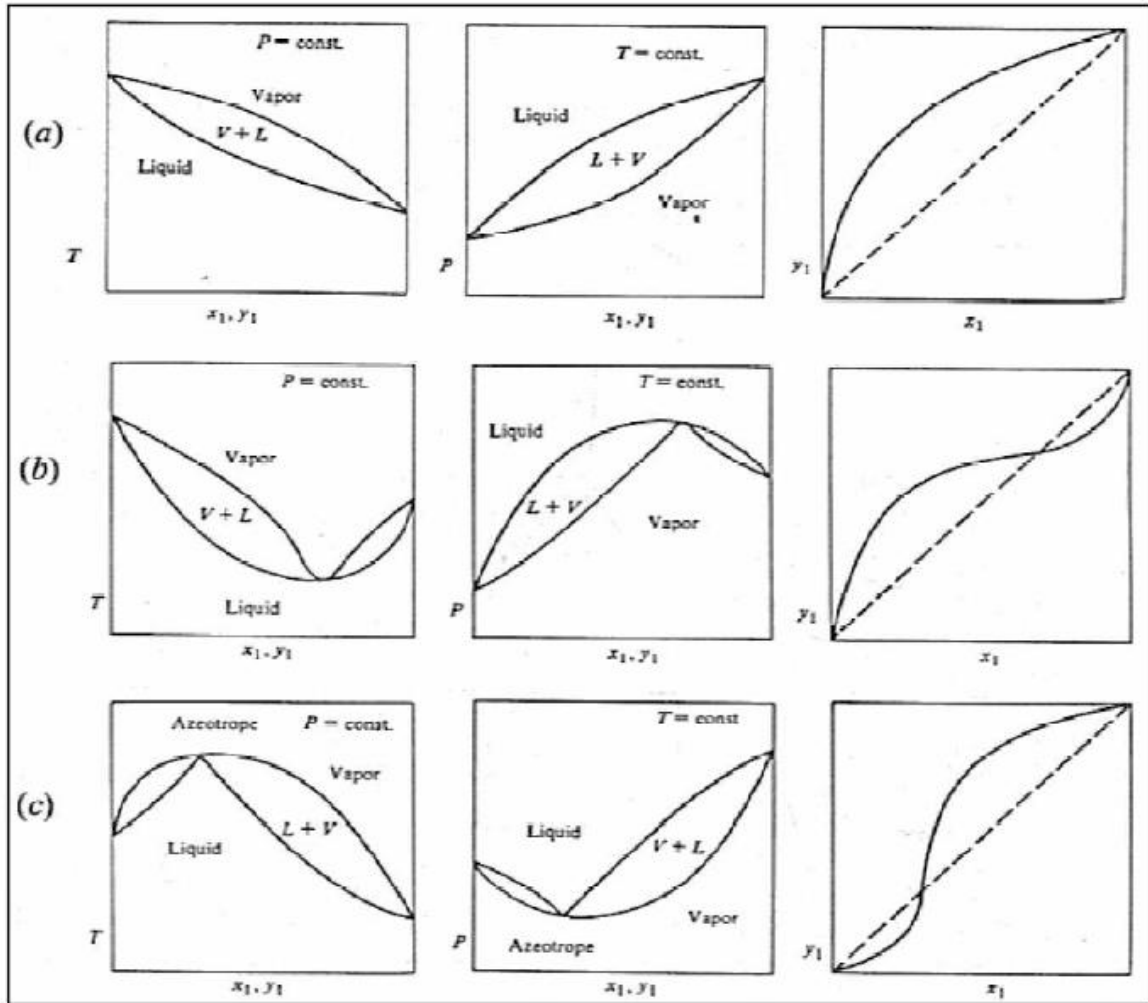


Figure V-1 : Diagrammes binaires d'ELV de type I, II, et III [1]

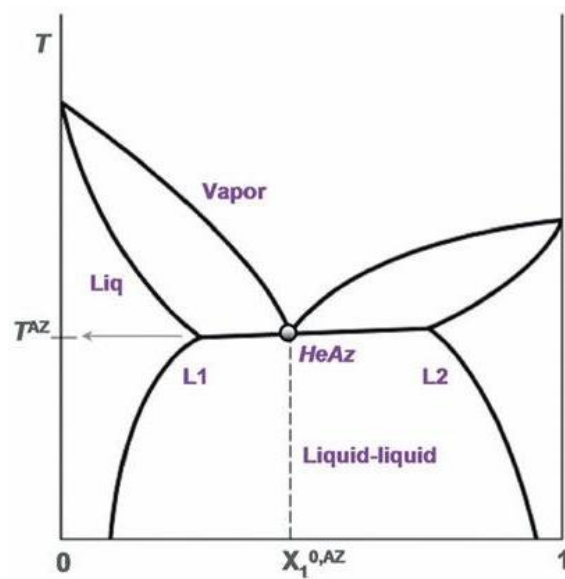


Figure V-2 : Diagramme binaire d'ELV de type IV [2]

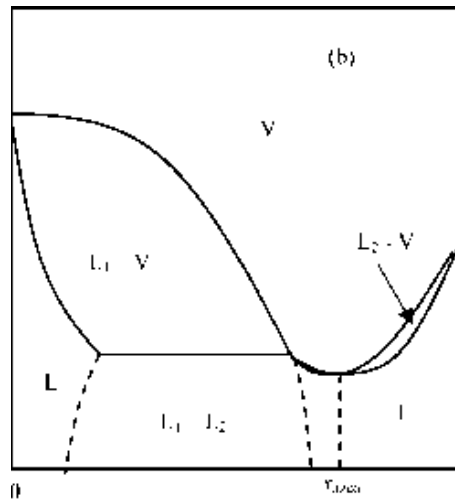


Figure V-3 : Diagramme binaire d'ELV de type V [1]

Comme il a été évoqué précédemment, lorsqu'il y a présence d'un azéotrope dans un système binaire, la séparation par distillation directe est impossible. Cependant, l'ajout d'un troisième composé peut permettre d'éviter l'azéotrope du système binaire et de séparer les composés par distillation. La représentation des courbes de résidus des systèmes ternaires permet d'illustrer ce phénomène. Une courbe de résidus représente l'évolution de la composition de la phase liquide lorsque la température évolue, pour une composition initiale donnée. Cela permet d'estimer la pureté de maximale des composés que l'on peut obtenir par distillation. Cela permet également de savoir avec quelle composition initiale il est possible de séparer des constituants par distillation lorsqu'on est en présence d'azéotropes. La Figure V-4 donne un exemple de courbes de résidus du système eau-3-méthyl-2-butanone (MIPK)-butanone (MEK).

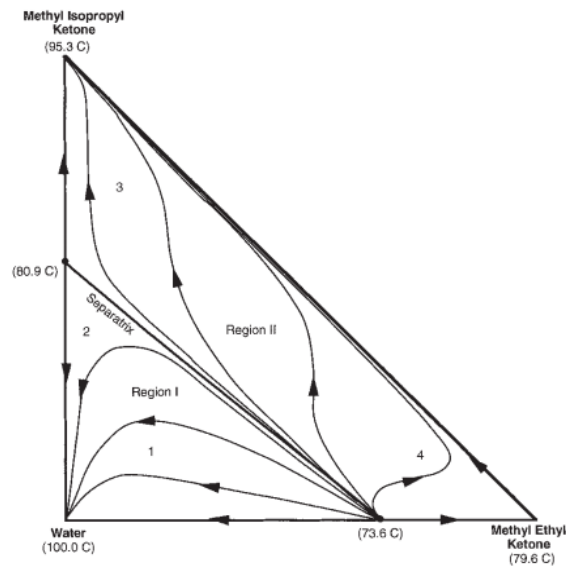


Figure V-4 : Courbe de résidus du système ternaire eau- 3-méthyl-2-butanone-butanone [3]

V.1.1.5.2. Diagrammes d'équilibre liquide-liquide

Il existe une classification pour les diagrammes de phases d'équilibre liquide – liquide de systèmes ternaires. Il y a trois catégories distinctes (Figure V-5) :

- Une paire de composants binaires sont partiellement miscibles (type 1)
- Deux paires de composants binaires sont partiellement miscibles (type 2)
- Tous les trois paires de composants binaires sont partiellement miscibles (type 3)

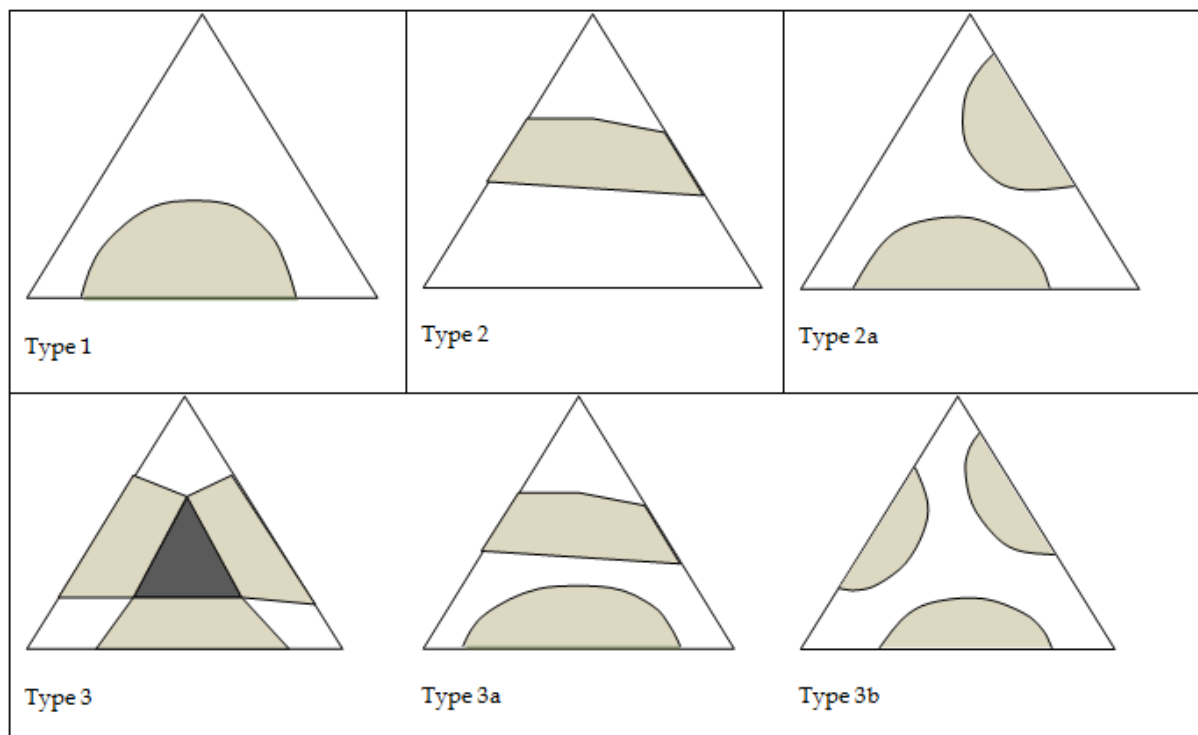


Figure V-5 : Classification des équilibres liquide – liquide [4]

Dans le cadre de cette thèse, les diagrammes de type 1 et de type 2 ont été rencontrés. A noter que les autres types de diagrammes sont beaucoup plus rares.

V.1.2. Modèles thermodynamiques

Les modèles thermodynamiques sont des outils de prédiction des équilibres de phases et des propriétés physiques de composés purs ou en mélange. Les données expérimentales ne couvrent généralement pas toutes les gammes de pression, température et composition mises en jeu dans les procédés de séparation. Les modèles thermodynamiques ont des paramètres qui sont régressés sur des données expérimentales et permettent d'estimer les données qui ne sont pas disponibles. Un nombre important de modèles thermodynamiques existent et sont utilisés pour différentes applications (gammes de pression et de température, types de composés, types de propriétés à calculer). Les modèles utilisés dans le cadre de cette thèse sont brièvement présentés ci-dessous.

V.1.2.1. Modèles de solution pour le calcul de γ

Les modèles de coefficient d'activité sont utilisés pour décrire la non-idéalité de la phase liquide. Ces modèles permettent d'appréhender la complexité des mélanges avec une diversité de familles chimiques et de tailles de molécules. Les modèles décrits ci-dessous sont fondés sur le modèle de Wilson [5]. Le modèle de Wilson n'est pas détaillé ici car il ne permet pas de prédire les ELL et qu'il n'a donc pas été utilisé. Il dérive l'équation d'énergie d'excès de Gibbs $G^E(T, P, x_i)$ en considérant les compositions locales, qui prennent en compte la répartition et l'orientation non-aléatoire des molécules dues aux forces intermoléculaires et à la taille des molécules.

V.1.2.1.1. NRTL

Le modèle NRTL (Non-Random Two Liquids) a été développé par Renon et Prausnitz [6]. Il est considéré comme un modèle standard car il ne comporte qu'un terme énergétique, lié aux interactions moléculaires, et pas de terme entropique. Ce modèle est fondé sur l'hypothèse des compositions locales, comme le modèle de Wilson, et sur l'hypothèse d'une dispersion non aléatoire des molécules. Le modèle NRTL comporte trois paramètres et permet de corréliser les ELV et ELL d'un nombre important de mélanges. La base de ce modèle est l'expression de la composition locale exprimée ci-dessous :

$$x_{ji} = \frac{x_j \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})}{\sum_{k=1}^c x_k \exp(\alpha_{ki} \tau_{ij})} \quad (30)$$

Où, x_{ji} est la fraction molaire locale d'une molécule centrale i entourée de molécules j , τ_{ij} et τ_{ji} sont les paramètres d'interaction binaires ajustables, et α_{ij} est un troisième paramètre qui considère le caractère non-aléatoire de la solution et qui peut être fixé ou ajusté.

Le coefficient d'activité d'un composé i dans un mélange multi-constituant est donné par l'équation :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N (\tau_{ji} G_{ji} x_j)}{\sum_{k=1}^N (G_{ki} x_k)} + \sum_{j=1}^N \left[\frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^N (G_{kj} x_k)} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^N (x_l \tau_{lj} G_{lj})}{\sum_{k=1}^N (G_{kj} x_k)} \right) \right] \quad (31)$$

Où, $G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$; $\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT}$ et $\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT}$

g_{ij} , g_{ji} , g_{ii} et g_{jj} sont les énergies d'interactions entre les paires de molécules. Il faut noter que $G_{ij} \neq G_{ji}$; $G_{ii} \neq G_{jj} = 1$; $\tau_{ij} \neq \tau_{ji}$; $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0$

Les paramètres d'interaction binaires ajustables peuvent également être déterminés comme il suit :

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln(T) + f_{ij} T \quad (32)$$

Cette formule est celle utilisée notamment dans le logiciel de simulation Aspen PlusTM, et c'est celle qui a été utilisée pour la modélisation des équilibres de phases de cette étude. Seuls les deux premiers termes sont essentiels, et lorsque les paramètres sont régressés sur des données isothermes les paramètres a_{ij} et a_{ji} sont fixés à zéro. La valeur de α_{ij} par défaut sur le logiciel Aspen PlusTM est 0,3. Les valeurs du paramètre α_{ij} recommandées par Renon et Prausnitz [6] ont été considérées. Ces

valeurs sont de 0,3 pour des mélanges de deux composés polaires, de 0,2 pour des mélanges immiscibles, et de 0,47 pour des mélanges d'un composé apolaire avec un composé polaire associatif [6]. Un des avantages du modèle NRTL est sa bonne représentativité des systèmes en phase aqueuse comparé aux autres modèles. Par rapport au modèle de Wilson son avantage est de pouvoir représenter à la fois des systèmes miscibles et immiscibles, et par rapport au modèle UNIQUAC son avantage est d'avoir une forme algébrique plus simple. Ses principaux inconvénients sont l'interdépendance des paramètres (ce qui complique la régression des paramètres) et l'estimation arbitraire du paramètre non-aléatoire α_{ij} (qui peut affecter la précision de la corrélation).

V.1.2.1.2. UNIQUAC

Le modèle UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical) a été développé par Abrams et Prausnitz [7]. Ce modèle inclue les effets de tailles et de formes des molécules. C'est un modèle qui permet une bonne représentation des ELV et des ELL pour des systèmes binaires et multi-composants, de composés polaires et apolaires, comme par exemple les hydrocarbures, les cétones, les amines, les esters, les alcools ou l'eau.

Le modèle UNIQUAC est composé de deux termes, le terme combinatoire et le terme résiduel. Le terme combinatoire est attribué à la contribution entropique de l'écart à l'idéalité. Cette contribution est due aux différences de tailles et de formes des molécules considérées, et peut être facilement calculée avec des données sur les composés purs. Le terme résiduel est attribué à la contribution enthalpique de l'écart à l'idéalité. Cette contribution est due aux forces intermoléculaires des composés du mélange, et elle est calculée notamment grâce à des paramètres binaires d'interactions ajustables. L'équation du modèle UNIQUAC est la suivante :

$$\ln \gamma_i = (\ln \gamma_i)_{\text{combinatoire}} + (\ln \gamma_i)_{\text{résiduel}} \quad (33)$$

$$\ln \gamma_i^{\text{combinatoire}} = 1 - \Phi_i + \ln \Phi_i - \frac{z}{2} q_i \left(1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) \quad (34)$$

$$\ln \gamma_i^{\text{résiduel}} = q_i \left(1 - \ln \sum_{j=1}^N (\theta_j \tau_{ji}) - \sum_{j=1}^N \frac{\theta_j \tau_{ji}}{\sum_{k=1}^N (\theta_k \tau_{kj})} \right) \quad (35)$$

Où

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{k=1}^N x_k r_k} \quad (36)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{k=1}^N x_k q_k} \quad (37)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (38)$$

Les paramètres r_i et q_i sont respectivement le volume et l'aire de van der Waals des composés purs, et z est le nombre de coordination qui est généralement fixé à 10. Les paramètres binaires d'interaction sont déterminés par les formules suivantes :

$$\tau_{ij} = \frac{u_{ij}-u_{ii}}{RT} \text{ et } \tau_{ji} = \frac{u_{ji}-u_{jj}}{RT}$$

Où $u_{ij} - u_{ii}$ et $u_{ji} - u_{jj}$ sont les énergies d'interaction caractéristiques. De manière similaire au modèle NRTL, les paramètres d'interaction binaires peuvent être déterminés avec la formule suivante :

$$\tau_{ij} = \exp \left(a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + c_{ij} \ln(T) + d_{ij} T + \frac{e_{ij}}{T^2} \right) \quad (39)$$

Cette formule est celle utilisée notamment dans le logiciel de simulation Aspen PlusTM, et c'est celle qui a été utilisée pour la modélisation des équilibres de phases dans cette étude. Seuls les deux premiers termes sont essentiels, et lorsque les paramètres sont régressés sur des données isothermes les paramètres a_{ij} et a_{ji} sont fixés à zéro.

L'un des principaux avantages du modèle UNIQUAC est sa précision dans la représentation des équilibres de phases de molécules de tailles différentes (par exemple dans des systèmes contenant des macromolécules).

V.1.2.1.3. UNIFAC

Les modèles présentés précédemment utilisent des coefficients d'interaction binaires qui doivent être régressés sur des données expérimentales. Lorsque les données expérimentales disponibles sont limitées il est possible d'utiliser des méthodes à contribution de groupe. Chaque molécule est considérée comme un assemblage de groupes fonctionnels. Il est supposé que les groupes fonctionnels se comportent comme s'ils étaient isolés de la molécule. Ainsi, les interactions moléculaires sont la somme des interactions entre les différents groupes. Les besoins de données expérimentales sont considérablement réduits car seules les interactions entre groupes doivent être quantifiées.

Le modèle UNIFAC (UNiversal Functional Activity Coefficient) a été développé par Fredenslund, Jones et Prausnitz [8], et il est fondé sur le modèle UNIQUAC. Les systèmes étudiés sont considérés comme des mélanges de groupes fonctionnels (CH₃-, --OH, --COOH, etc.) et non comme des mélanges de molécules. Les coefficients d'activité des molécules sont calculés à partir des coefficients d'activité de ces groupes. Les paramètres d'interaction binaires entre les groupes sont répertoriés dans une base de données, et ils sont indépendants des molécules dans lesquels ils sont contenus.

La partie combinatoire du coefficient d'activité est calculée de la même manière que dans le modèle UNIQUAC :

$$\ln \gamma_i^{\text{combinatoire}} = 1 - \Phi_i + \ln \Phi_i - \frac{z}{2} q_i \left(1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) \quad (40)$$

Avec

$$q_i = \sum_{k=1}^{NF} v_k^{(i)} Q_k \quad (41)$$

$$\theta_i = \sum_{k=1}^{NF} v_k^{(i)} Q_k \quad (42)$$

Où $v_k^{(i)}$ est le nombre de groupe fonctionnel k dans la molécule i , Q_k et R_k sont respectivement l'aire et le volume de van der Waals du groupe fonctionnel k , et NF est le nombre de groupes fonctionnels différents présents dans la molécule i .

La partie résiduelle du coefficient d'activité est calculée avec l'équation suivante :

$$\ln \gamma_i^{résiduel} = \sum_{k=1}^{NF} v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (43)$$

Où Γ_k est le coefficient d'activité du groupe k dans la composition du mélange, et $\Gamma_k^{(i)}$ est le coefficient d'activité du groupe k lorsque le composé i est pur.

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left(1 - \ln \sum_{m=1}^{NF} (\theta_m \tau_{mk}) - \sum_{m=1}^{NF} \frac{\theta_m \tau_{km}}{\sum_{n=1}^{NF} (\theta_n \tau_{nm})} \right) \quad (44)$$

Avec

$$\theta_k = \frac{X_k Q_k}{\sum_{m=1}^{NF} X_m Q_m} \quad (45)$$

$$\tau_{mn} = \exp(-a_{mn}/T) \quad (46)$$

$$X_k = \frac{\sum_j^N v_k^{(i)} x_j}{\sum_{j=1}^N \sum_{m=1}^{NF} v_m^{(j)} x_j} \quad (47)$$

Où X_k est la fraction molaire du groupe fonctionnel k dans le mélange global, N est le nombre de composés, NF est le nombre de groupes fonctionnels dans le composé i , τ_{mn} est le paramètre binaire d'interaction des groupes fonctionnels m et n , et a_{mn} est le paramètre disponible dans la base de calcul du modèle UNIFAC.

Le modèle UNIFAC modifié (Dortmund) contient des modifications dans la partie combinatoire et résiduelle.

$$\ln \gamma_i^{combinatoire} = 1 - \Phi_i + \ln \Phi_i' - \frac{z}{2} q_i \left(1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) \quad (48)$$

Avec

$$\Phi_i' = \frac{x_i r_i^{3/4}}{\sum_{k=1}^N x_k r_k^{3/4}} \quad (49)$$

Et pour la partie résiduelle une dépendance à la température est ajoutée pour le paramètre d'interaction binaire entre les groupes fonctionnels :

$$a_{mn} = a_{mn,1} + a_{mn,2}T + a_{mn,3}T^2 \quad (50)$$

Le modèle UNIFAC modifié (Dortmund) a été développé par Gmehling et al. [9]. La modification sur la partie combinatoire permet de représenter de manière plus précise les équilibres de phases des systèmes contenant des composés avec de grandes différences de tailles. La modification sur la partie résiduelle permet d'inclure une meilleure dépendance à la température des paramètres d'interaction. Cette dépendance à la température est d'autant plus importante que les paramètres d'interaction du modèle UNIFAC original sont en général corrélés sur des données expérimentales d'ELV à pression atmosphérique. Cela peut produire des erreurs significatives lorsque le modèle est utilisé à des conditions des pressions et de température plus basses ou plus élevées. De plus, les paramètres du modèle UNIFAC modifié (Dortmund) sont corrélés sur un nombre plus important de données, en incluant des données expérimentales d'enthalpie d'excès, de coefficient d'activité à dilution infinie, de capacité calorifique et d'ELL.

V.1.2.2. Equation du viriel et corrélation de Hayden-O'Connell (HOC)

Plusieurs méthodes existent pour la détermination des coefficients de fugacité de composés en phase vapeur. Pour des pressions basses à modérées l'équation d'état du viriel tronquée au deuxième terme peut être utilisée.

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (51)$$

Le deuxième coefficient du viriel B , est une fonction de la température et de la composition du mélange et est obtenue par une règle de mélange fondée sur des théories de mécanique statistique.

$$B_{mixture} = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij}(T) \quad (52)$$

La non-idéalité de la phase vapeur peut être calculée en utilisant uniquement le second coefficient du Viriel pour les composés purs et les coefficients binaires

$$\phi_i = \exp \left[\frac{(B_{ij} - V_i^L)(P - P_i^{sat}) + P y_i^2 \delta_{ij}}{RT} \right] \quad (53)$$

$$\delta_{ij} = 2B_{ij} + B_{ii} - B_{jj} \quad (54)$$

Où les B_{ij} sont les seconds coefficients du viriel pour les composés purs et les mélanges. Ils tiennent compte des interactions moléculaires entre les molécules i et j . Ainsi, $B_{ij} = B_{ji}$. Les coefficients B_{ij} et B_{ii} peuvent être évalués avec plusieurs méthodes expérimentales et ils sont disponibles dans la littérature et des logiciels de simulation pour certains composés. Il peut cependant être difficile d'obtenir des données expérimentales et une corrélation est essentielle à la détermination des seconds coefficients du viriel. Les corrélations les plus utilisées sont celle de Black (1958) [10], O'Connell et Prausnitz (1967) [11], Nothnagel et al. (1973) [12], Tsonopoulos (1974) [13] et Hayden et O'Connell (1975) [14].

La méthode d'Hayden O'Connell a été retenue pour la détermination du second coefficient du viriel car elle est applicable à une large gamme de composés, y compris des composés polaires et apolaires. Cette méthode inclue la théorie chimique de dimérisation et prend en considération les associations fortes et les effets de solvation. La procédure de calcul est complexe et seulement un aperçu est

présenté dans ce chapitre. Le second coefficient du viriel peut être considéré comme la somme de plusieurs contributions :

$$B_{ij}(T) = (B_{\text{libre polaire}})_{ij} + (B_{\text{libre non polaire}})_{ij} + (B_{\text{métastable}})_{ij} + (B_{\text{liaison}})_{ij} + (B_{\text{chimique}})_{ij} \quad (55)$$

Où $(B_{\text{libre polaire}})_{ij}$ et $(B_{\text{libre non polaire}})_{ij}$ sont les contributions polaires et apolaires des molécules non-associatives, et $(B_{\text{métastable}})_{ij}$, $(B_{\text{liaison}})_{ij}$, $(B_{\text{chimique}})_{ij}$ sont les contributions par liaisons chimiques entre les composés. Les paramètres impliqués dans le calcul des différentes contributions sont les données critiques (température, pression et volume molaire), et des paramètres moléculaires (rayon moyen de giration, moment dipolaire, paramètres d'association et de solvation). Ces données sont disponibles dans la littérature pour la plupart des composés.

V.2. Modélisation des équilibres liquide-liquide

L'objectif de cette partie est de fournir un modèle thermodynamique précis pour la représentation des équilibres liquide-liquide entre l'eau, les composés organiques de l'huile de pyrolyse, et les solvants d'extraction. Comme il a été vu dans le Chapitre II, les solutés considérés sont l'acétol, l'acide acétique, le furfural, le gaïacol, le méthanol, le phénol et le propanal. Comme il a été vu dans le chapitre III, les solvants considérés sont le toluène et l'acétate d'isopropyle.

La modélisation des ELL a été réalisée à partir de données expérimentales. Des données d'ELL sur des systèmes binaires eau-solvant et eau-soluté ont été considérées, ainsi que des données d'ELL sur des systèmes ternaires eau-solvant-solutés. Le Tableau V-1 présente les systèmes considérés ainsi que les températures auxquelles les mesures d'ELL ont été réalisées. La source des données utilisées est fournie dans le tableau lorsqu'il s'agit de données de la littérature. Les données utilisées qui ont été réalisées dans le cadre de la thèse sont présentées dans le chapitre précédent (IV.2. Mesure des équilibres liquide-liquide).

Tableau V-1 : Données considérées pour la modélisation des ELL

N°	Systèmes	Température (K)	Source
1	Eau + Furfural	273 – 363	[9]
2	Eau + Gaïacol	298 – 323	[10]
3	Eau + Phénol	273 – 340	[11]
4	Eau + Propanal	288 – 313	[12]
5	Eau + Acétate d'isopropyle	282 – 348	[13]
6	Eau + Toluène	273 – 363	[14]
7	Eau + Acétate d'isopropyle + Acide acétique	298	[15]
8	Eau + Acétate d'isopropyle + Acétol	298, 323	ce travail
9	Eau + Acétate d'isopropyle + Furfural	298, 323	ce travail
10	Eau + Acétate d'isopropyle + Gaïacol	298, 323	ce travail
11	Eau + Acétate d'isopropyle + Méthanol	298, 323	ce travail
12	Eau + Acétate d'isopropyle + Phénol	298, 323	[16], ce travail
13	Eau + Acétate d'isopropyle + Propanal	298, 313	ce travail
14	Eau + Toluène + Acide acétique	298, 313	[17]
15	Eau + Toluène + Acétol	298, 323	ce travail
16	Eau + Toluène + Furfural	303	[18]
17	Eau + Toluène + Méthanol	298	[19]
18	Eau + Toluène + Phénol	293, 303, 313	[20]
19	Eau + Toluène + Propanal	298, 313	ce travail

Les coefficients d'activité ont été calculés en utilisant les modèles NRTL et UNIQUAC.

Pour le modèle NRTL $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij})$ et $\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T}$, où α_{ij} est le paramètre non-aléatoire, et a_{ij} et b_{ij} sont respectivement les paramètres binaires d'interaction dépendant et indépendant de la température. L'utilisation du modèle NRTL nécessite 3 jeux de paramètres a_{ij} , b_{ij} et α_{ij} . Pour les systèmes étudiés α_{ij} a été considéré égal à α_{ji} . Les valeurs recommandées par Renon et Prausnitz des paramètres α_{ij} en fonction des caractéristiques des composés ont été considérées (non polaires,

polaires et associatifs, polaires et non associatifs). Lorsque la corrélation entre les données expérimentales et les données calculées n'était pas satisfaisante, les paramètres α_{ij} ont été régressés.

Pour le modèle UNIQUAC, $\tau_{ij} = \exp\left(a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T}\right)$, où a_{ij} et b_{ij} sont respectivement les paramètres binaire d'interaction dépendant et indépendant de la température. L'utilisation du modèle UNIQUAC nécessite 4 jeux de paramètres a_{ij} , b_{ij} , r_i et q_i . Les paramètres r_i et q_i utilisés sont listés dans le Tableau V-2.

Tableau V-2 : Paramètres r_i et q_i considérés pour le modèle UNIQUAC

Composé	r_i^*	q_i^*
Acétol	2,874	2,612
Acide acétique	2,202	2,072
Furfural	3,172	2,500
Gaïacol	4,531	3,512
Méthanol	1,431	1,432
Phénol	3,552	2,680
Propanal	2,574	2,336
Eau	0,920	1,400
Toluène	3,923	2,968
Acétate d'isopropyle	4,152	3,652

*Valeurs issues du logiciel Simulis™

Différentes fonctions objectif ont été utilisées pour la régression des paramètres des modèles NRTL et UNIQUAC en fonction du type de diagramme des systèmes considérés. De manière générale, les paramètres d'interaction binaires des paires de composés avec une miscibilité partielle ont été régressés sur des données d'ELL binaires de ces deux composés. Les paramètres d'interaction binaires des paires de composés totalement miscibles ont été régressés sur des données d'ELL ternaires.

Pour les diagrammes de type I, les paramètres eau-solvants ont été régressés sur des données d'ELL binaires et les paramètres eau-soluté et solvants-solutés ont été régressés sur des données d'ELL ternaires. Pour les diagrammes de type II, les paramètres eau-solvants et eau-solutés ont été régressés sur des données d'ELL binaire, et les paramètres solvants-solutés ont été régressés sur des données d'ELL ternaires.

Systèmes binaires :

Pour les composés des systèmes 1 à 6 (voir Tableau V-1), les paramètres d'interaction binaires ont été régressés sur des données d'ELL binaires issues de la littérature. Pour ces paires de composés les paramètres a_{ij} et b_{ij} de chaque modèle ont été régressés car les données disponibles couvrent une large gamme de température. La fonction objectif utilisée est la suivante :

$$OF_1 = \sum_{k=1}^{NP} \sum_i^2 \left(\frac{x_{k,i,calc}^{org} - x_{k,i,exp}^{org}}{\sigma_{k,i,exp}} \right)^2 \quad (56)$$

Où $x_{k,i,calc}$ est la fraction molaire calculée du composé i pour la $k^{ème}$ valeur expérimentale ; $x_{k,i,exp}$ est la fraction molaire mesurée du composé i pour la $k^{ème}$ valeur expérimentale, NP est le nombre de

points dans les jeux de données, et $\sigma_{k,i,exp}$ est l'incertitude sur la fraction molaire mesurée du composé i pour la $k^{ème}$ valeur expérimentale.

Systèmes ternaires :

Pour les paires de composés non miscibles, les paramètres d'interaction binaires ont été régressés sur des données d'ELL ternaires. Pour ces systèmes, les paramètres b_{ij} ont été régressés mais pas les paramètres a_{ij} car les jeux de données disponibles ne couvrent pas une large gamme de température (voir Tableau V-1). Il est important de noter que les paramètres d'interaction binaires des systèmes eau-acétol, eau-acide acétique et eau-méthanol sont chacun impliqués dans deux systèmes ternaires, correspondant aux deux solvants considérés. Ces paramètres ont été régressés en utilisant les jeux de données de deux systèmes en même temps afin d'obtenir des valeurs cohérentes pour les deux solvants. La fonction objectif utilisée prend en considération les coefficients de partage K_i dans le calcul des paramètres étant donné que c'est une valeur clé pour la simulation de procédés d'extraction liquide-liquide.

$$OF_2 = \sum_{k=1}^{NP} \sum_{i=1}^{NC} \left[\left(\frac{x_{k,i,calc}^{org} - x_{k,i,exp}^{org}}{\sigma_{k,i,exp}} \right)^2 + \left(\frac{x_{k,i,calc}^{aq} - x_{k,i,exp}^{aq}}{\sigma_{k,i,exp}} \right)^2 + \left(\frac{K_{k,soluté,calc} - K_{k,soluté,exp}}{\sigma_{Ksoluté,exp}} \right)^2 \right] \quad (57)$$

Où $x_{k,i,calc}$ est la fraction molaire calculée du composé i pour la $k^{ème}$ valeur expérimentales ; $x_{k,i,exp}$ est la fraction molaire mesurée du composé i pour la $k^{ème}$ valeur expérimentales, NP est le nombre de points dans le jeu de données, NC est le nombre de composés dans le jeu de données, les exposants org et aq réfèrent respectivement à la phase organique et à la phase aqueuse, $K_{k,soluté,calc}$ est le coefficient de partage du soluté entre la phase organique et la phase aqueuse, $\sigma_{k,i,exp}$ est l'incertitude sur la mesure de la fraction molaire du composé i pour la $k^{ème}$ valeur expérimentale, et $\sigma_{Ksoluté,exp}$ est l'incertitude sur le coefficient de partage obtenu avec les données expérimentales.

Le logiciel SimulisTM de PROSIM a été utilisé pour corréler les données expérimentales avec les modèles UNIQUAC et NRTL. Les valeurs d'équilibre ont également été estimées avec le modèle prédictif UNIFAC modifié (Dortmund).

L'ensemble des données calculées par les modèles UNIQUAC et NRTL est présenté en Annexe J. Tous les paramètres α_{ij} du modèle NRTL ont été fixés aux valeurs recommandées sauf pour le système eau-phénol-acétate d'isopropyle car la régression de ce paramètre permettait une amélioration significative de la représentation des ELL de ce système.

Afin d'estimer la précision des modèles, les différences absolues moyennes sur les compositions des phases aqueuses et organique entre les données expérimentales et les valeurs calculées ont été calculées. Les différences absolues moyennes ont été calculées avec l'équation suivante (AAD pour Average Absolute Deviation).

$$AAD = \sum_{i=1}^N \frac{|x_{i,calc} - x_{i,exp}|}{N} \quad (58)$$

Les Tableaux V-3 et V-4 présentent les différences absolues moyennes pour tous les systèmes considérés avec les trois modèles. Les Figures V-6 à V-18 présentent les diagrammes ternaires d'ELL avec les données expérimentales et les valeurs calculées par les modèles pour tous les systèmes. Les Figures V-19 à V-31 présentent les "parity charts" des coefficients de partages des solutés entre la

phase organique et la phase aqueuse. Les valeurs calculées par les modèles NRTL, UNIQUAC et UNIFAC modifié (Dortmund) sont en abscisse de ces graphiques et les valeurs expérimentales sont en ordonnées. La première bissectrice ainsi que les écarts à $\pm 20\%$ des valeurs expérimentales sont représentés afin de donner un repère pour estimer les différences entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales. Le Tableau V-5 présente les paramètres d'interaction binaires pour les modèles UNIQUAC et NRTL.

Pour le système eau-acétol-acétate d'isopropyle les données calculées par les modèles ont une différence significative avec les données expérimentales lorsqu'on approche le point critique liquide-liquide (Figure V-7). Pour de plus faibles concentrations d'acétol les deux modèles sont précis, avec un léger avantage pour le modèle NRTL. Dans le cadre de cette étude, les modèles thermodynamiques sont utilisés pour la simulation d'opérations d'extraction par solvant des solutés en phase aqueuse. La concentration des solutés dans ces opérations est relativement faible et les conditions d'équilibre liquide-liquide sont éloignées des points critiques. Par conséquent, il est important que les modèles représentent de manière précise les ELL avec de faibles concentrations de solutés, et en particulier les coefficients de partage.

Pour les systèmes eau-furfural-acétate d'isopropyle et eau-gaïacol-acétate d'isopropyle (Figures V-8 et V-9) une représentation précise est obtenue avec le modèle NRTL, mais le modèle UNIQUAC n'est pas capable de représenter correctement les ELL. Pour le système eau-furfural-toluène (Figure V-15), une représentation précise est obtenue avec le modèle UNIQUAC, mais une déviation significative est obtenue avec le modèle NRTL pour des concentrations élevées de furfural. Pour les systèmes contenant du phénol des déviations élevées sont constatées avec les deux modèles. Les modèles NRTL et UNIQUAC représentent généralement de manière plus précise des ELL ternaires que le modèle UNIFAC modifié (Dortmund). Le système eau-phénol-acétate d'isopropyle est la seule exception. On constate également que le modèle UNIFAC modifié (Dortmund) représente de manière moins précise les ELL binaires, notamment pour les systèmes eau-propanal et eau-gaïacol.

Les parity charts des Figure V-19 à V-31 montrent que les coefficients de partage calculés par les modèles NRTL et UNIQUAC sont plus proches des valeurs expérimentales que les coefficients de partage calculés par le modèle UNIFAC modifié (Dortmund). On peut noter que pour les systèmes contenant du propanal ou du furfural les trois modèles ont des performances similaires mais que pour les autres systèmes les modèles NRTL et UNIQUAC apportent une amélioration significative par rapport au modèle prédictif.

Tableau V-3 : Différence absolue moyenne des valeurs calculées par les différents modèles pour les ELL des systèmes binaires

Systèmes*	UNIQAC				NRTL				UNIFAC			
	Phase organique		Phase aqueuse		Phase organique		Phase aqueuse		Phase organique		Phase aqueuse	
	eau	soluté	eau	soluté	eau	soluté	eau	soluté	eau	soluté	eau	soluté
1	0,0054	0,0054	0,0009	0,0009	0,0095	0,0095	0,0014	0,0014	0,0449	0,0449	0,0053	0,0053
2	0,0024	0,0024	0,0001	0,0001	0,0044	0,0044	0,0000	0,0000	0,0446	0,0446	0,0085	0,0085
3	0,0116	0,0116	0,0058	0,0058	0,0080	0,0080	0,0051	0,0051	0,1065	0,1065	0,0106	0,0106
4	0,0132	0,0132	0,0094	0,0094	0,0085	0,0085	0,0094	0,0094	0,1171	0,1171	0,0349	0,0349
5	0,0033	0,0033	0,0001	0,0001	0,0028	0,0028	0,0002	0,0002	0,0276	0,0276	0,0007	0,0007
6	0,0003	0,0003	0,0000	0,0000	0,0003	0,0003	0,0000	0,0000	0,0052	0,0052	0,0001	0,0001
AAD	0,0060	0,0060	0,0027	0,0027	0,0056	0,0056	0,0027	0,0027	0,0577	0,0577	0,0100	0,0100

*The system numbers refers to the ones in Table 1

Tableau V-4 : Différence absolue moyenne des valeurs calculées par les différents modèles pour les ELL des systèmes ternaires

Systèmes*	UNIQAC						NRTL						UNIFAC					
	Phase organique			Phase aqueuse			Phase organique			Phase aqueuse			Phase organique			Phase aqueuse		
	eau	soluté	solvant	eau	soluté	solvant	eau	soluté	solvant	eau	soluté	solvant	eau	soluté	solvant	eau	soluté	solvant
7	0,026	0,0091	0,017	0,00093	0,0031	0,0034	0,022	0,0042	0,017	0,0045	0,0020	0,0038	0,256	0,1069	0,363	0,0577	0,0512	0,0110
8	0,019	0,0083	0,026	0,0069	0,0061	0,0028	0,018	0,0061	0,021	0,0067	0,0050	0,0026	0,043	0,0292	0,053	0,0488	0,0173	0,0326
9	0,031	0,015	0,016	0,00059	0,00037	0,00050	0,024	0,013	0,011	0,00087	0,00095	0,00045	0,027	0,009	0,018	0,00269	0,00225	0,00044
10	0,053	0,029	0,024	0,00027		0,00020	0,025	0,014	0,011	0,00029	0,00016	0,00030	0,289	0,162	0,127	0,00338	0,00300	0,00038
11	0,019	0,0028	0,020	0,0061	0,0019	0,0065	0,018	0,0038	0,021	0,013	0,0046	0,012	0,079	0,0237	0,102	0,011	0,0153	0,006
12	0,075	0,040	0,036	0,0018	0,0016	0,00022	0,035	0,017	0,019	0,0014	0,0012	0,00023	0,029	0,017	0,012	0,0033	0,0028	0,00051
13	0,018	0,0086	0,0096	0,0046	0,0044	0,00056	0,015	0,0064	0,0084	0,0054	0,0052	0,00059	0,014	0,0125	0,0011	0,0114	0,0049	0,00871
14	0,0034	0,0023	0,0028	0,0020	0,0021	0,00040	0,0018	0,0033	0,0047	0,0026	0,0027	0,00042	0,0104	0,0094	0,0010	0,0036	0,0101	0,01136
15	0,0015	0,0077	0,0076	0,0064	0,0031	0,0034	0,0016	0,0090	0,0098	0,0074	0,0017	0,0071	0,0324	0,0212	0,0111	0,0043	0,0518	0,0492
16	0,016	0,0060	0,010	0,0013	0,0013	0,00012	0,050	0,027	0,023	0,00093	0,00080	0,00014	0,053	0,032	0,021	0,00087	0,00089	0,00013
17	0,0039	0,0057	0,0074	0,0020	0,0038	0,0027	0,0046	0,0078	0,0044	0,0066	0,0059	0,0027	0,0042	0,0057	0,0075	0,0083	0,0068	0,0123
18	0,033	0,019	0,014	0,039	0,0021	0,00012	0,059	0,027	0,032	0,0014	0,0014	0,00011	0,048	0,020	0,029	0,0066	0,0065	0,00010
19	0,017	0,0081	0,0095	0,0027	0,0027	0,00011	0,017	0,0078	0,0092	0,0030	0,0031	0,00011	0,028	0,0202	0,0086	0,0093	0,0093	0,00009
AAD	0,024	0,012	0,015	0,0057	0,0027	0,0016	0,022	0,011	0,015	0,0042	0,0027	0,0023	0,070	0,036	0,058	0,0132	0,0140	0,0102

*Ces numéros de systèmes se réfèrent à ceux du Tableau V-1

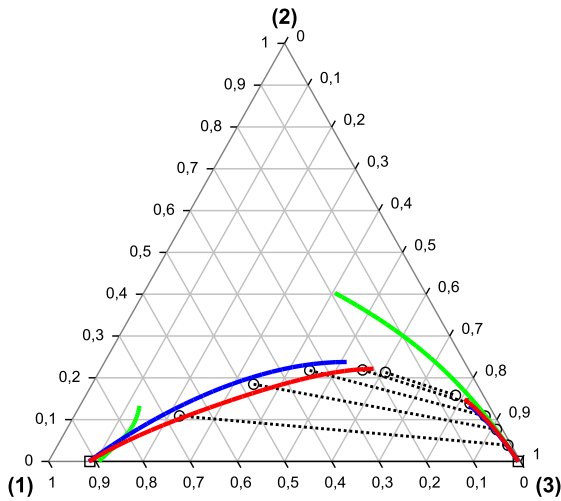


Figure V-6 : Diagramme ternaire d'ELL du système Acétate d'isopropyle (1) – Acide acétique (2) – Eau (3) à 297,75K et à pression atmosphérique. (\square): données expérimentales [15], (\circ):données expérimentales [16], (—) : modèle UNIFAC modifié (Dortmund), (—) modèle UNIQUAC, (—) : modèle NRTL

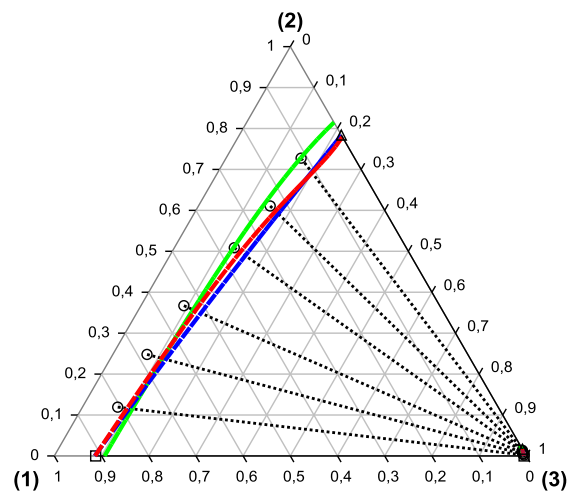


Figure V-8 : Diagramme ternaire d'ELL du système Acétate d'isopropyle (1) – Furfural (2) – Eau (3) à 298,15K et à pression atmosphérique. (\square): données expérimentales [15], (Δ) : données expérimentales [17], (\circ):données expérimentales [ce travail], (—) : modèle UNIFAC modifié (Dortmund), (—) modèle UNIQUAC, (—) : modèle NRTL

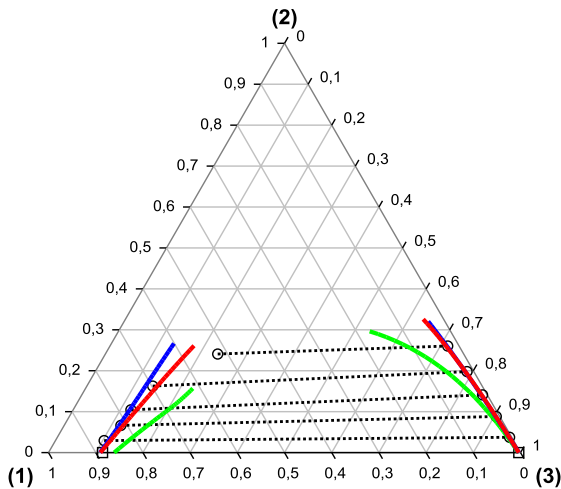


Figure V-7 : Diagramme ternaire d'ELL du système Acétate d'isopropyle (1) – Acétole (2) – Eau (3) à 323,15K et à pression atmosphérique. (\square): données expérimentales [15], (\circ):données expérimentales [ce travail], (—) : modèle UNIFAC modifié (Dortmund), (—) modèle UNIQUAC, (—) : modèle NRTL

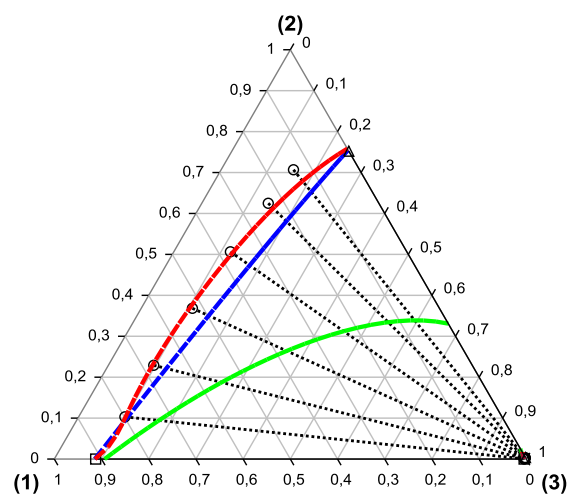


Figure V-9 : Diagramme ternaire d'ELL du système Acétate d'isopropyle (1) – Gaïacol (2) – Eau (3) à 298,15K et à pression atmosphérique. (\square): données expérimentales [15], (Δ) : données expérimentales [18], (\circ):données expérimentales [ce travail], (—) : modèle UNIFAC modifié (Dortmund), (—) modèle UNIQUAC, (—) : modèle NRTL

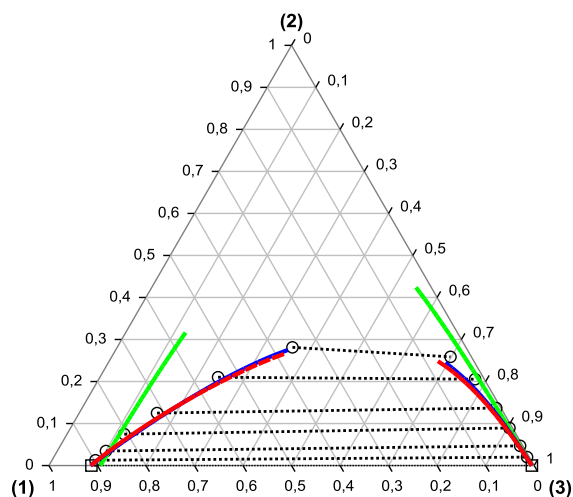


Figure V-10 : Diagramme ternaire d'ELL du système Acétate d'isopropyle (1) – Méthanol (2) – Eau (3) à 298,15K et à pression atmosphérique. (\square): données expérimentales [15], (\circ):données expérimentales [ce travail], (—): modèle UNIFAC modifié (Dortmund), (—): modèle UNIQUAC, (—): modèle NRTL

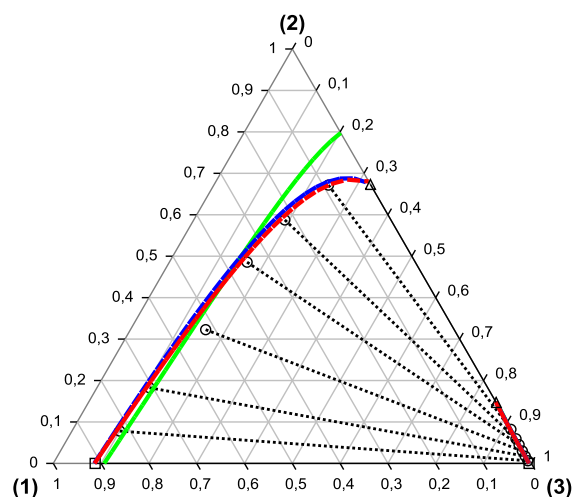


Figure V-12 : Diagramme ternaire d'ELL du système Acétate d'isopropyle (1) – Propanal (2) – Eau (3) à 298,15K et à pression atmosphérique. (\square): données expérimentales [15], (Δ): données expérimentales [17], (\circ):données expérimentales [ce travail], (—): modèle UNIFAC modifié (Dortmund), (—): modèle UNIQUAC, (—): modèle NRTL

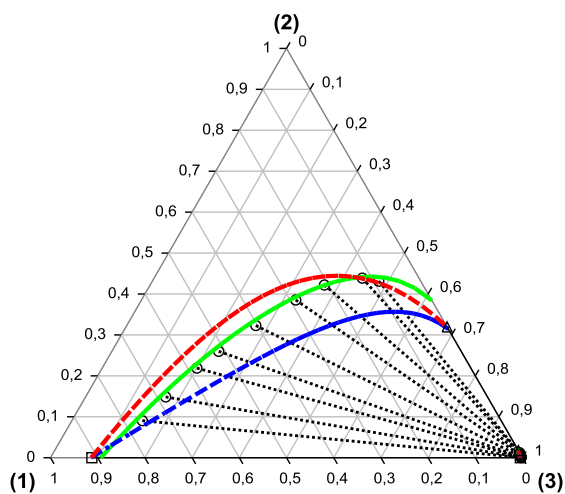


Figure V-11 : Diagramme ternaire d'ELL du système Acétate d'isopropyle (1) – Phénol (2) – Eau (3) à 298,15K et à pression atmosphérique. (\square): données expérimentales [15], (Δ): données expérimentales [19], (\circ):données expérimentales [20], (—): modèle UNIFAC modifié (Dortmund), (—): modèle UNIQUAC, (—): modèle NRTL

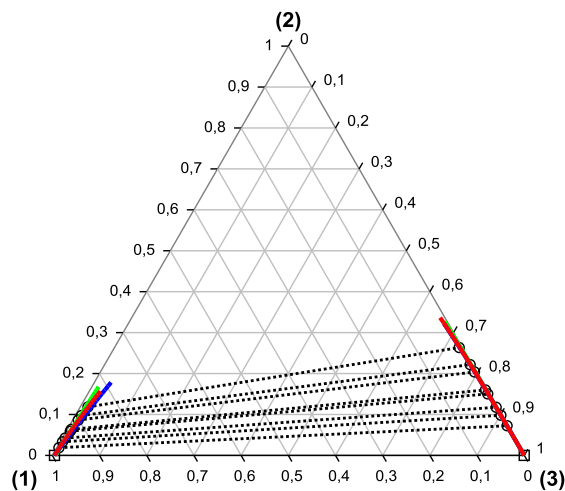


Figure V-13 : Diagramme ternaire d'ELL du système Toluène (1) – Acide acétique (2) – Eau (3) à 298,15K et à pression atmosphérique. (\square): données expérimentales [21], (\circ):données expérimentales [22], (—): modèle UNIFAC modifié (Dortmund), (—): modèle UNIQUAC, (—): modèle NRTL

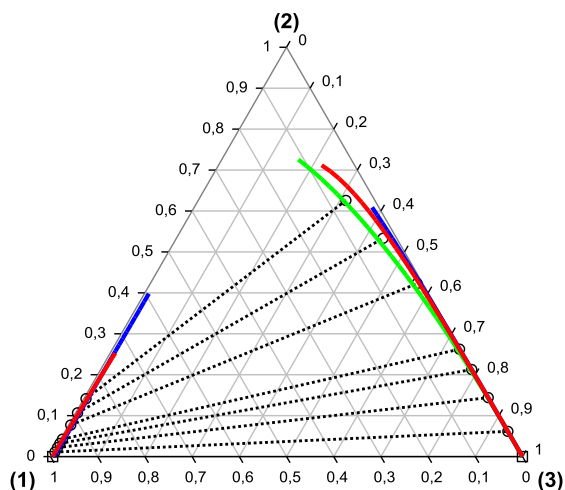


Figure V-14 : Diagramme ternaire d'ELL du système Toluène (1) – Acétol (2) – Eau (3) à 298,15K et à pression atmosphérique. (\square): données expérimentales [21], (\circ):données expérimentales [ce travail], (—) : modèle UNIFAC modifié (Dortmund), (—) : modèle UNIQUAC, (—) : modèle NRTL

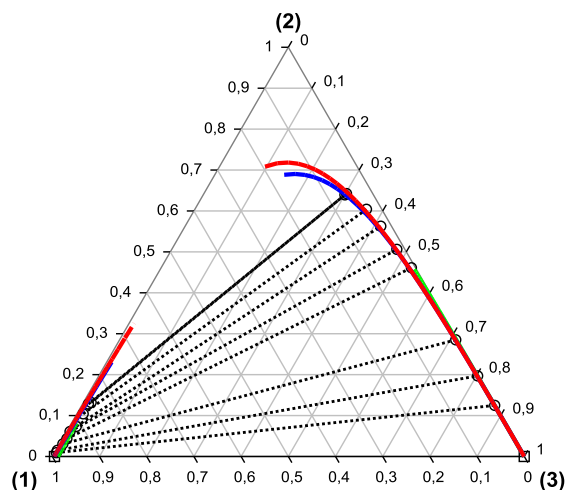


Figure V-16 : Diagramme ternaire d'ELL du système Toluène (1) – Méthanol (2) – Eau (3) à 298,15K et à pression atmosphérique. (\square): données expérimentales [21], (\circ):données expérimentales [24], (—) : modèle UNIFAC modifié (Dortmund), (—) : modèle UNIQUAC, (—) : modèle NRTL

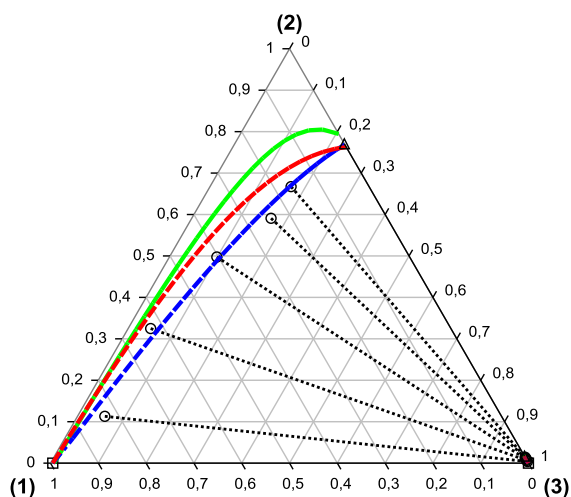


Figure V-15 : Diagramme ternaire d'ELL du système Toluène (1) – Furfural (2) – Eau (3) à 303,15K et à pression atmosphérique. (\square): données expérimentales [21], (Δ) : données expérimentales [17], (\circ):données expérimentales [23], (—) : modèle UNIFAC modifié (Dortmund), (—) : modèle UNIQUAC, (—) : modèle NRTL

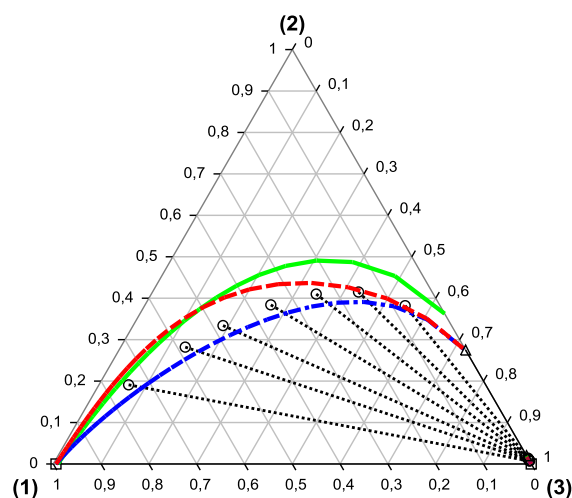


Figure V-17 : Diagramme ternaire d'ELL du système Toluène (1) – Phénol (2) – Eau (3) à 313,15K et à pression atmosphérique. (\square): données expérimentales [21], (Δ) : données expérimentales [19] (\circ):données expérimentales [25], (—) : modèle UNIFAC modifié (Dortmund), (—) : modèle UNIQUAC, (—) : modèle NRTL

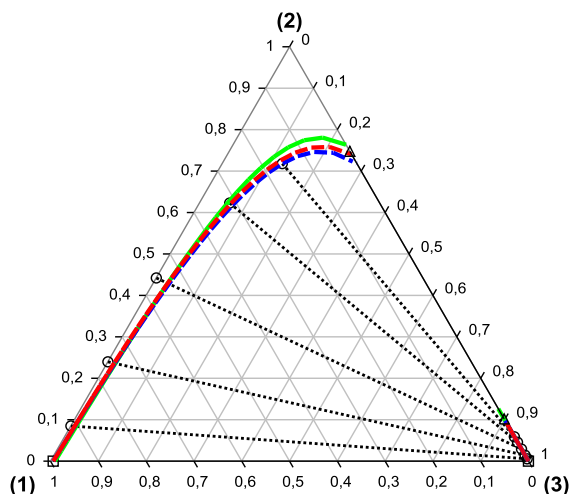


Figure V-18 : Diagramme ternaire d'ELL du système Toluène (1) – Propanal (2) – Eau (3) à 313,15K et à pression atmosphérique. (□): données expérimentales [21], (Δ) : données expérimentales [17] (○):données expérimentales[ce travail], (—) : modèle UNIFAC modifié (Dortmund), (---) modèle UNIQUAC, (—) : modèle NRTL

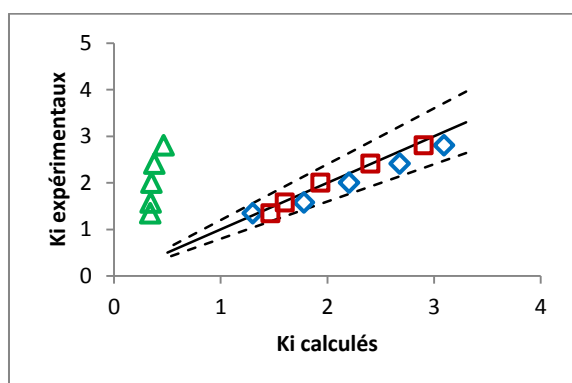


Figure V-19: Parity chart des coefficients de partage mesurés à 297,75K [16] en fonction des coefficients de partage calculés par différents modèles pour l'acide acétique entre la phase organique (isopropyl acétate) et la phase aqueuse (Δ) : modèle prédictif UNIFAC, (◇) : modèle UNIQUAC, (□): modèle NRTL. (—): première bissectrice, (---): +/- 20%

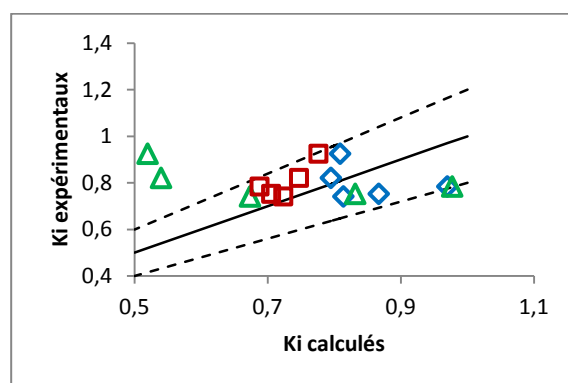


Figure V-20 : Parity chart des coefficients de partage mesurés à 323,15K [ce travail] en fonction des coefficients de partage calculés par différents modèles pour l'acétol entre la phase organique (isopropyl acétate) et la phase aqueuse (Δ) : modèle prédictif UNIFAC, (◇) : modèle UNIQUAC, (□): modèle NRTL. (—): première bissectrice, (---): +/- 20%

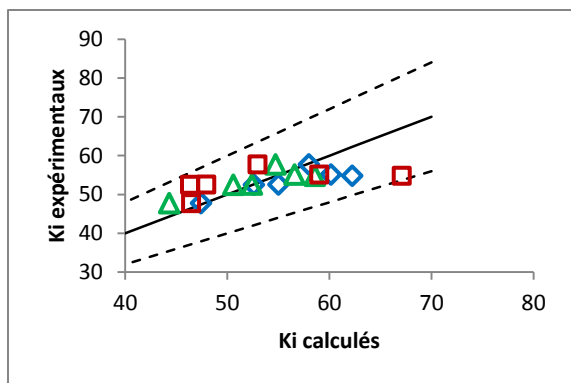


Figure V-21 : Parity chart des coefficients de partage mesurés à 298,15K [ce travail] en fonction des coefficients de partage calculés par différents modèles pour **le furfural** entre la phase organique (**isopropyl acétate**) et la phase aqueuse (Δ) : modèle prédictif UNIFAC, (\diamond) : modèle UNIQUAC, (\square): modèle NRTL. (—): première bissectrice, (- -): +/- 20%

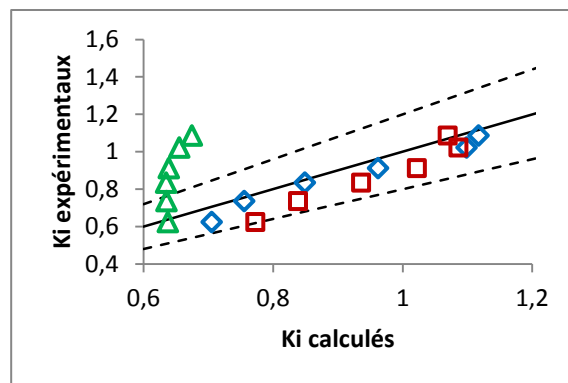


Figure V-23 : Parity chart des coefficients de partage mesurés à 298,15K [ce travail] en fonction des coefficients de partage calculés par différents modèles pour **le méthanol** entre la phase organique (**isopropyl acétate**) et la phase aqueuse (Δ) : modèle prédictif UNIFAC, (\diamond) : modèle UNIQUAC, (\square): modèle NRTL. (—): première bissectrice, (- -): +/- 20%

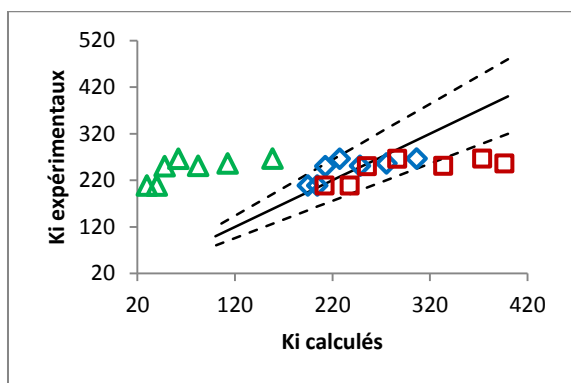


Figure V-22 : Parity chart des coefficients de partage mesurés à 298,15K [ce travail] en fonction des coefficients de partage calculés par différents modèles pour **le gaïacol** entre la phase organique (**isopropyl acétate**) et la phase aqueuse (Δ) : modèle prédictif UNIFAC, (\diamond) : modèle UNIQUAC, (\square): modèle NRTL. (—): première bissectrice, (- -): +/- 20%

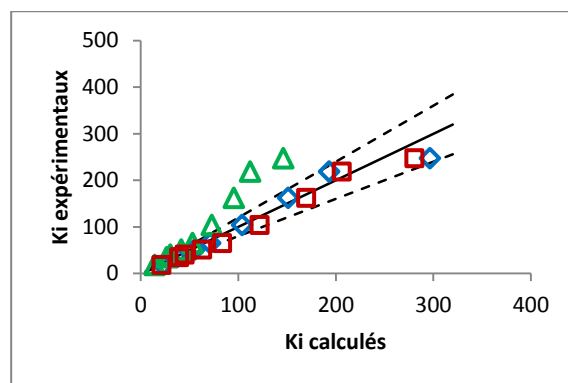


Figure V-24 : Parity chart des coefficients de partage mesurés à 298,15K [20] en fonction des coefficients de partage calculés par différents modèles pour **le phénol** entre la phase organique (**isopropyl acétate**) et la phase aqueuse (Δ) : modèle prédictif UNIFAC, (\diamond) : modèle UNIQUAC, (\square): modèle NRTL. (—): première bissectrice, (- -): +/- 20%

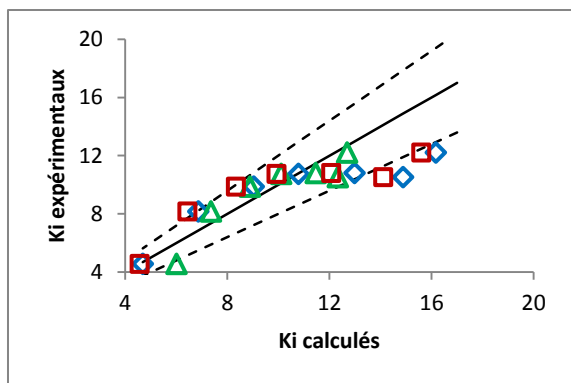


Figure V-25 : Parity chart des coefficients de partage mesurés à 298,15K [ce travail] en fonction des coefficients de partage calculés par différents modèles pour le **propanal** entre la phase organique (**isopropyl acétate**) et la phase aqueuse (Δ) : modèle prédictif UNIFAC, (\diamond) : modèle UNIQUAC, (\square) : modèle NRTL. (—): première bissectrice, (- -): +/- 20%

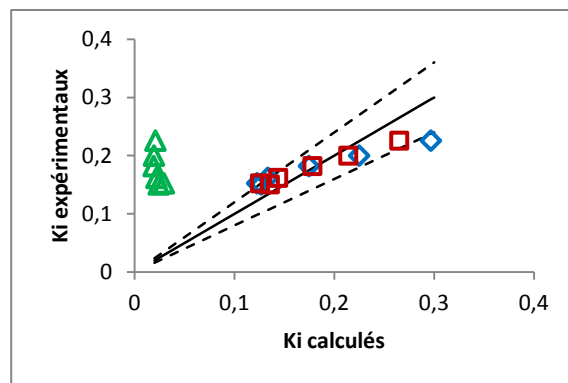


Figure V-27 : Parity chart des coefficients de partage mesurés à 298,15K [ce travail] en fonction des coefficients de partage calculés par différents modèles pour l'**acétol** entre la phase organique (**toluène**) et la phase aqueuse (Δ) : modèle prédictif UNIFAC, (\diamond) : modèle UNIQUAC, (\square) : modèle NRTL. (—): première bissectrice, (- -): +/- 20%

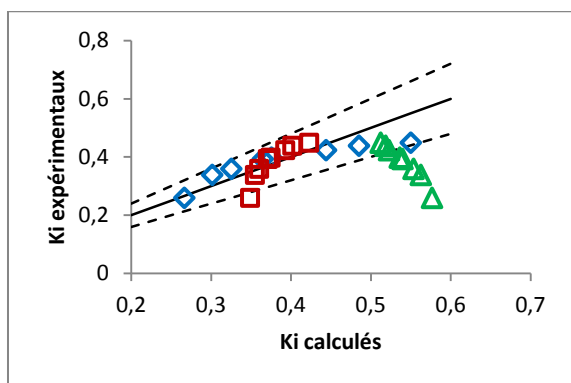


Figure V-26 : Parity chart des coefficients de partage mesurés à 298,15K [22] en fonction des coefficients de partage calculés par différents modèles pour l'**acide acétique** entre la phase organique (**toluène**) et la phase aqueuse (Δ) : modèle prédictif UNIFAC, (\diamond) : modèle UNIQUAC, (\square) : modèle NRTL. (—): première bissectrice, (- -): +/- 20%

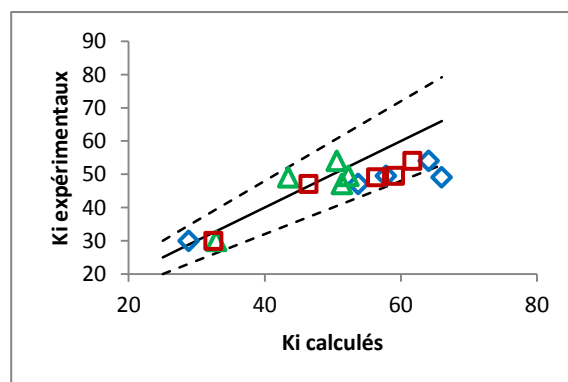


Figure V-28 : Parity chart des coefficients de partage mesurés à 298,15K [23] en fonction des coefficients de partage calculés par différents modèles pour le **furfural** entre la phase organique (**toluène**) et la phase aqueuse (Δ) : modèle prédictif UNIFAC, (\diamond) : modèle UNIQUAC, (\square) : modèle NRTL. (—): première bissectrice, (- -): +/- 20%

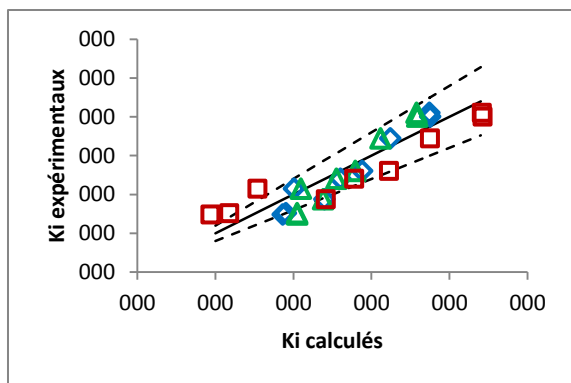


Figure V-29 : Parity chart des coefficients de partage mesurés à 298,15K [24] en fonction des coefficients de partage calculés par différents modèles pour **le méthanol** entre la phase organique (*toluène*) et la phase aqueuse (Δ) : modèle prédictif UNIFAC, (\diamond) : modèle UNIQUAC, (\square) : modèle NRTL. (—): première bissectrice, (- - -): +/- 20%

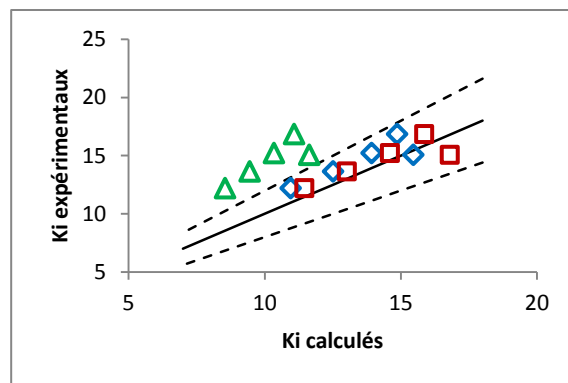


Figure V-31 : Parity chart des coefficients de partage mesurés à 313,15K [ce travail] en fonction des coefficients de partage calculés par différents modèles pour **le propanal** entre la phase organique (*toluène*) et la phase aqueuse (Δ) : modèle prédictif UNIFAC, (\diamond) : modèle UNIQUAC, (\square) : modèle NRTL. (—): première bissectrice, (- - -): +/- 20%

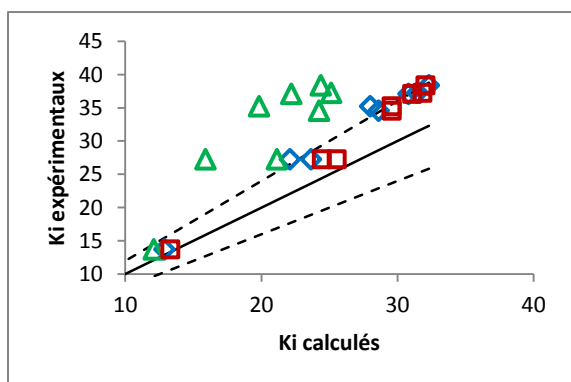


Figure V-30 : Parity chart des coefficients de partage mesurés à 313,15K [25] en fonction des coefficients de partage calculés par différents modèles pour **le phénol** entre la phase organique (*toluène*) et la phase aqueuse (Δ) : modèle prédictif UNIFAC, (\diamond) : modèle UNIQUAC, (\square) : modèle NRTL. (—): première bissectrice, (- - -): +/- 20%

Tableau V-5 : Paramètres d'interaction binaire des modèles UNIQUAC et NRTL

Composé i	Composé j	UNIQUAC				NRTL				
		a_{ij} (-)	a_{ji} (-)	b_{ij} (K)	b_{ji} (K)	a_{ij} (-)	a_{ji} (-)	b_{ij} (K)	b_{ji} (K)	α (-)
eau	furfural	-1.782	3.109	425.6	-1111	3.471	-3.338	31.44	1264	0.3
eau	gaïacol	-3.988	5.600	1096	-1857	5.884	-5.185	-288.8	1807	0.3
eau	acétate d'isopropyle	-1.828	1.774	450.7	-1015	7.790	-0.4584	-1015	669.9	0.3
eau	phénol	-0.01308	1.062	-569.5	-55.63	1.228	-5.239	764.7	1662	0.47
eau	propanal	-2.429	1.215	710.5	-710.0	7.604	1.696	-1674	-217.4	0.3
eau	toluène	-1.102	1.766	29.73	-1373	7.119	-2.440	-96.85	1855	0.2
eau	acétol	0	0	446.4	-1997	0	0	-304.7	388.3	0.3
eau	acide acétique	0	0	-20.50	222.3	0	0	-409.4	904.7	0.3
eau	méthanol	0	0	497.3	-2023	0	0	-134.6	-674.4	-0.093
acétate d'isopropyle	propanal	0	0	17.72	-20.29	0	0	3844	-181.4	0.3
acétate d'isopropyle	furfural	0	0	-10.79	10.49	0	0	-99.63	205.7	0.47
acétate d'isopropyle	phénol	0	0	-547.8	384.6	0	0	825.0	-275.3	0.3
acétate d'isopropyle	gaïacol	0	0	-4.119	45.83	0	0	616.4	-182.2	0.47
acétate d'isopropyle	acétol	0	0	91.54	-137.8	0	0	493.4	296.2	0.3
acétate d'isopropyle	acide acétique	0	0	283.8	-29.20	0	0	-79.78	14.74	0.3
acétate d'isopropyle	méthanol	0	0	-445.5	164.4	0	0	614.0	-435.4	0.3
toluène	propanal	0	0	-23.70	3.452	0	0	-98.03	-276.3	0.3
toluène	furfural	0	0	-1290	272.1	0	0	-166.1	498.9	0.3
toluène	phénol	0	0	-291.1	91.56	0	0	-419.8	314.3	0.3
toluène	gaïacol	0	0	-0.1296	-311.0	0	0	-445.1	265.4	0.3
toluène	acétol	0	0	-109.5	-74.79	0	0	393.2	439.9	0.47
toluène	acide acétique	0	0	28.90	-124.7	0	0	73.64	369.3	0.47
toluène	méthanol	0	0	-508.9	43.68	0	0	399.3	384.4	0.47

V.3. Modélisation des équilibres liquide-vapeur

L'objectif de cette partie est de fournir un modèle thermodynamique précis pour la représentation des équilibres liquide-vapeur entre les composés du mélange représentatif de l'huile de pyrolyse et les solvants d'extraction. Ce modèle pourra être utilisé pour la simulation des colonnes de distillation.

L'équation d'Antoine étendue (équation 101 de la DIPPR [26]) a été utilisée pour calculer la pression de vapeur saturante des composés.

$$\ln P^{sat} = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln T + D \cdot T^E \quad (59)$$

Où P^{sat} est la pression de vapeur saturante du composé pur (Pa), T est la température (K), et A, B, C, D et E sont des paramètres à régresser.

Les paramètres de cette équation pour l'acétol ont été régressés en utilisant la fonction objectif du maximum de vraisemblance avec le logiciel Aspen PlusTM. Les données expérimentales présentées dans le Chapitre IV ont été utilisées avec des données de la littérature disponible à de plus basses pressions (127 à 817 Pa) [27]. Pour les autres composés, les paramètres de la base de données de la DIPPR ont été utilisés [28]. Le Tableau V-6 présente les paramètres pour l'équation d'Antoine étendue pour tous les composés.

Tableau V-6 : Paramètres de l'équation d'Antoine étendue pour tous les composés considérés

Composé	A (-)	B (K)	C (-)	D (K ^{-E})	E (-)	Source
Eau	73,65	-7258	-7,304	4,17E-06	2	[28]
Acétate d'isopropyle	49,75	-5564	-3,879	2,48E-18	6	[28]
Toluène	76,95	-6730	-8,179	5,30E-06	2	[28]
Acide acétique	53,27	-6305	-4,299	8,89E-18	6	[28]
Acétol	107,4	-10128	-11,76	-8,00E-17	6	Ce travail, [27]
Furfural	94,57	-8372	-11,13	0,008815	1	[28]
Gaïacol	251,6	-17453	-33,72	1,98E-05	2	[28]
Méthanol	82,72	-6905	-8,862	7,47E-06	2	[28]
Phénol	95,44	-10113	-10,09	6,76E-18	6	[28]
Propanal	50,88	-4931	-4,167	1,67E-17	6	[28]

La modélisation des ELV a été réalisée à partir de données expérimentales. Des données d'ELV sur des systèmes binaires ont été considérées. Un grand nombre de données expérimentales sont disponibles dans la littérature et répertoriées dans des bases de données, notamment disponibles avec le logiciel Aspen PlusTM. Les modèles NRTL et Hayden O'Connell (NRTL-HOC) ont été utilisés pour représenter les ELV du système biohuile+solvants. Trois cas ont été rencontrés :

- Les données expérimentales d'ELV binaires sont disponibles dans la littérature : Le logiciel Aspen PlusTM prend en considération les données expérimentales contenues dans ces bases de données afin de corréler les paramètres binaires d'interaction du modèle NRTL.

- Les données de températures de bulle ont été mesurées (voir Chapitre IV). Une explication détaillée de la méthode de régression des paramètres du modèle NRTL avec ces données expérimentales est présentée dans cette partie.
- Aucune donnée expérimentale n'est disponible. Les paramètres binaires d'interaction de ces systèmes ont été déterminés en utilisant le modèle prédictif UNIFAC modifié (Dortmund). Le logiciel Aspen PlusTM permet de générer des données avec ce modèle et de régresser les paramètres du modèle NRTL sur ces données.

Pour les calculs de coefficients de fugacité en phase vapeur l'équation du viriel tronquée au second terme a été utilisée. Le second coefficient du viriel a été déterminé par la méthode d'Hayden O'Connell.

Le calcul des coefficients d'activité a été effectué avec le modèle NRTL. Pour le modèle NRTL, $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij})$ et $\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T}$, où α_{ij} est le paramètre non-aléatoire du modèle, et a_{ij} et b_{ij} sont respectivement les termes dépendants et indépendants de la température des paramètres binaires d'interaction τ_{ij} . Les paramètres α_{ij} et α_{ji} ont été fixés égaux à 0,3, comme recommandé par Renon et Prausnitz pour les systèmes considérés [6].

Les paramètres binaires d'interaction du modèle NRTL ont été déterminés à partir des données expérimentales en minimisant la fonction objectif suivante grâce au logiciel Aspen PlusTM.

$$OF = \sum_{k=1}^{NP} \left(\frac{T_k^{exp} - T_k^{cal}}{\sigma_{T,k}} \right)^2 \quad (60)$$

Où T_k^{exp} et T_k^{cal} sont respectivement les températures de bulle expérimentales et calculées pour la $k^{ème}$ valeur, NP est le nombre de points expérimentaux dans les jeux de données, et $\sigma_{T,k}$ est l'incertitude sur la température mesurée pour la $k^{ème}$ valeur expérimentale.

L'écart absolu moyen a été calculé en utilisant l'équation suivante :

$$AAD = \sum_{k=1}^{NP} \frac{|T_k^{exp} - T_k^{cal}|}{NP} \quad (61)$$

L'ensemble des données calculées par les modèles est présenté en Annexe J. Le Tableau V-7 donne les valeurs des écarts absolus moyens sur les températures avec les valeurs calculées avec les modèles UNIFAC modifié (Dortmund) et Hayden O'Connell (UNIF-HOC), et avec celles calculées par les modèles NRTL-HOC en utilisant les paramètres régressés. On constate qu'il y a une amélioration significative de la représentation des données expérimentales avec les modèles NRTL-HOC, notamment pour le système acétol-acide acétique. A titre d'exemple, les Figures V-32 à V-35 présentent les données expérimentales et calculées des ELV à une isobare par système.

Tableau V-7 : Ecart absolu moyen entre les données expérimentales d'ELV et les valeurs calculées par les modèles

Système	AAD avec UNIF-HOC (K)	AAD avec NRTL-HOC (K)
Acétol-Eau	1,2	0,6
Acétol-Acétate d'isopropyle	1,9	1,0
Acétol-Acide acétique	3,9	0,5
Propanal-Acétate d'isopropyle	0,1	0,2

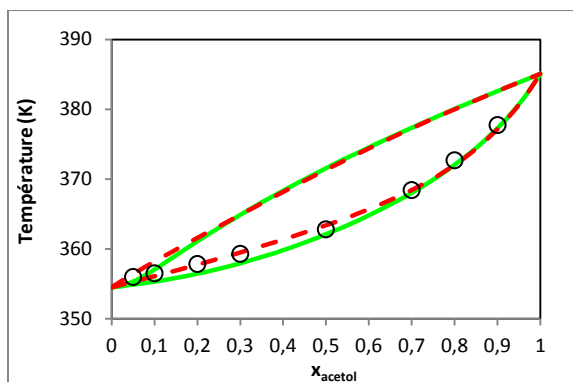


Figure V-32 : Equilibre liquide-vapeur du système acétol-eau à 50,00 kPa. (o) : données expérimentales, (---) : modèles NRTL-HOC; (—) : modèles UNIF-HOC.

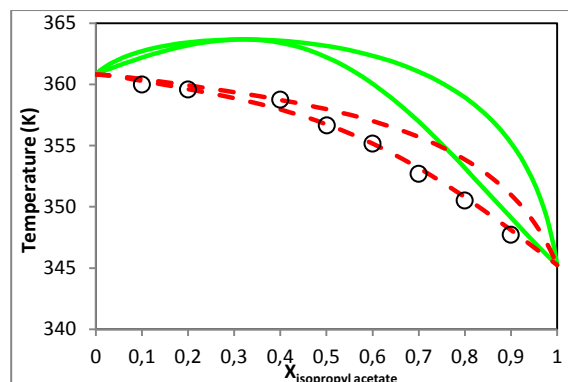


Figure V-34 : Equilibre liquide-vapeur du système acétol-acide acétique à 20,00 kPa. (o) : données expérimentales, (---) : modèles NRTL-HOC; (—) : modèles UNIF-HOC

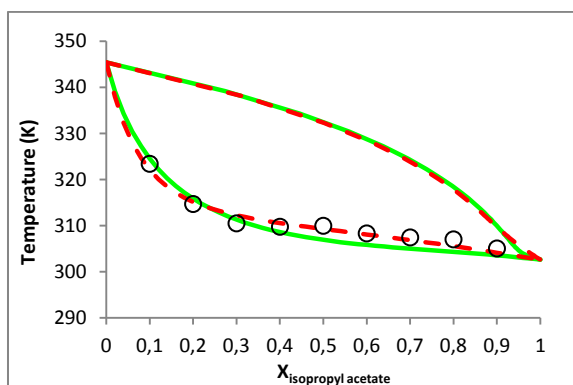


Figure V-33 : Equilibre liquide-vapeur du système acétate d'isopropyle-acétol à 5,00 kPa. (o) : données expérimentales, (---) : modèles NRTL-HOC; (—) : modèles UNIF-HOC

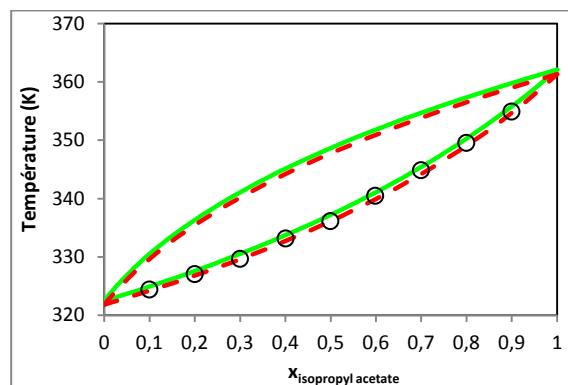


Figure V-35 : Equilibre liquide-vapeur du système acétate d'isopropyle- propanal à 100,26 kPa. (o) : données expérimentales, (---) : modèles NRTL-HOC; (—) : modèles UNIF-HOC

Pour les systèmes eau-acétol (Figure V-19) et acétate d'isopropyle-acétol (Figure V-20), les modèles NRTL-HOC représentent de manière précise les données expérimentales et on constate une légère amélioration comparé aux modèles UNIF-HOC. Pour le système, acétate d'isopropyle-propanal (Figure V-22) les modèles NRTL-HOC représentent de manière précise les données expérimentales mais il n'y a pas d'amélioration comparé aux modèles UNIF-HOC. Pour le système acide acétique-acétol (Figure V-21), les modèles NRTL-HOC représentent de manière précise les données expérimentales et une amélioration significative est apportée par rapport aux modèles UNIF-HOC. En effet, ceux-ci prédisent un azéotrope entre ces deux composés alors que les données expérimentales ne montrent pas ce phénomène. Pour ce système les compositions des phases liquide et vapeur calculées par les modèles NRTL-HOC sont similaires. Cela est probablement dû au phénomène de dimérisation de l'acide acétique en phase vapeur. De plus, comme il a été mentionné dans le Chapitre IV, une réaction est observée entre ces deux composés. Un travail expérimental supplémentaire devrait être entrepris afin de déterminer la composition de la phase vapeur et de caractériser la réaction entre les deux composés.

Le Tableau V-8 présente l'ensemble des paramètres binaires d'interaction du modèle NRTL des composés du mélange représentatif de la biohuile et des solvants. Dans ce tableau il est précisé si les paramètres ont été régressés sur les données expérimentales réalisées dans le cadre de cette thèse, s'ils ont été régressés sur des données issues de la littérature grâce au logiciel Aspen PlusTM, ou s'ils ont été estimés grâce au modèle prédictif UNIFAC modifié (Dortmund).

Tableau V-8 : Paramètres binaires d'interaction du modèle NRTL pour l'ensemble des composés considérés

Composé i	Composé j	Régression	Paramètres NRTL				
			a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}	α
eau	acétate d'isopropyle	Par défaut (Aspen)	9,547	-1,768	-1513	863,5	0,222
eau	toluène	Par défaut (Aspen)	4,029	-8,080	986,2	4544	0,2
eau	acétol	Ce travail	3,333	-6,640	-1412	2840	0,3
eau	acide acétique	Par défaut (Aspen)	3,329	-1,976	-723,9	609,9	0,3
eau	furfural	Par défaut (Aspen)	4,236	-4,756	-262,2	1911	0,3
eau	gaïacol	UNIFAC	0	0	1133	-275,5	0,3
eau	méthanol	Par défaut (Aspen)	4,868	-2,631	-1348	838,6	0,3
eau	phénol	Par défaut (Aspen)	-0,740	2,395	1473	-908,2	0,3
eau	propanal	Par défaut (Aspen)	0	0	1109	125,5	0,3
acétate d'isopropyle	acétol	Ce travail	2,562	-3,006	-705,0	1337	0,3
acétate d'isopropyle	acide acétique	Par défaut (Aspen)	-11,943	10,821	4337	-3749	0,3
acétate d'isopropyle	furfural	UNIFAC	0	0	171,6	-37,31	0,3
acétate d'isopropyle	gaïacol	UNIFAC	0	0	166,4	-342,9	0,3
acétate d'isopropyle	méthanol	Par défaut (Aspen)	0,313	0,775	0,596	0,676	0,5
acétate d'isopropyle	phénol	UNIFAC	0	0	-253,0	-262,9	0,3
acétate d'isopropyle	propanal	Ce travail	0,667	-0,039	-160,6	-50,20	0,3
toluène	acétol	UNIFAC	0	0	740,4	257,7	0,3
toluène	acide acétique	Par défaut (Aspen)	1,601	0,294	0	0	0,3
toluène	furfural	Par défaut (Aspen)	0	0	326,6	27,28	0,3
toluène	gaïacol	UNIFAC	0	0	936,8	-51,71	0,3
toluène	méthanol	Par défaut (Aspen)	0	0	470,6	353,3	0,3
toluène	phénol	Par défaut (Aspen)	-14,280	19,502	5541	-6702	0,3
toluène	propanal	Par défaut (Aspen)	0	0	355,7	-142,4	0,3
acétol	acide acétique	Ce travail	-1,732	0,531	1326	-543,9	0,3
acétol	furfural	UNIFAC	0	0	-162,5	676,3	0,3
acétol	gaïacol	UNIFAC	0	0	-123,4	-243,8	0,3
acétol	méthanol	UNIFAC	0	0	-310,0	390,8	0,3
acétol	phénol	UNIFAC	0	0	-728,2	51,33	0,3
acétol	propanal	UNIFAC	0	0	-298,7	648,5	0,3
acide acétique	furfural	Par défaut (Aspen)	0,476	0,226	1,151	-0,126	0,5
acide acétique	gaïacol	UNIFAC	0	0	16,87	298,6	0,3
acide acétique	méthanol	Par défaut (Aspen)	7,486	-3,859	-2152	975,4	0,3
acide acétique	phénol	UNIFAC	0	0	-12,84	275,7	0,3
acide acétique	propanal	UNIFAC	0	0	-202,4	480,8	0,3
furfural	gaïacol	UNIFAC	0	0	417,9	-240,5	0,3
furfural	méthanol	Par défaut (Aspen)	-2,379	3,934	121,7	9,866	0,1
furfural	phénol	UNIFAC	0	0	1521	-760,1	0,3
furfural	propanal	UNIFAC	0	0	861,4	-551,6	0,3
gaïacol	méthanol	Par défaut (Aspen)	1,547	-9,277	-433,5	3609	0,3
gaïacol	phénol	UNIFAC	0	0	1147	-654,6	0,3
gaïacol	propanal	UNIFAC	0	0	832,0	-543,3	0,3
méthanol	phénol	Par défaut (Aspen)	0	0	1953	-694,5	0,3
méthanol	propanal	Par défaut (Aspen)	0	0	-78,96	-6,111	0,3
phénol	propanal	UNIFAC	0	0	-229,0	-195,9	0,3

V.4. Evaluation des modèles

V.4.1. Evaluation du modèle ELL

Un travail a été réalisé afin d'évaluer la cohérence et la précision du modèle thermodynamique choisi pour la représentation des ELL. Il a été montré dans ce chapitre que le modèle NRTL représente de manière précise les ELL des systèmes binaires eau-solvants et eau-solutés, ainsi que les systèmes ternaires eau-solvants-solutés. Le modèle UNIQUAC représente de manière moins précise ces systèmes mais apporte néanmoins une amélioration significative par rapport au modèle prédictif UNIFAC modifié (Dortmund). Un travail expérimental de mesures de coefficients de partage a été réalisé dans le cadre de la méthode de sélection de solvant. Ce travail a été présenté dans le Chapitre III (III.3.4. Etude expérimentale). Les résultats de ce travail expérimental sont les coefficients de partage des solutés entre la phase organique et la phase aqueuse lors du mélange dans des proportions 1:1 massique d'un solvant et du mélange représentatif de la biohuile. L'évaluation des modèles consiste à comparer les coefficients de partage expérimentaux et calculés. Ainsi, la capacité des modèles à représenter les ELL pour des systèmes multi-constituants peut être évaluée.

Les Tableaux V-9 et V-10 présentent les résultats expérimentaux et les valeurs de coefficients de partage calculés par les modèles NRTL et UNIQUAC. La première observation qui est faite est l'incertitude importante sur les coefficients de partage expérimentaux. En effet, celle-ci est de plus de 60% pour le phénol lorsque le toluène est utilisé comme solvant et de plus de 70% pour le furfural lorsque l'acétate d'isopropyle est utilisé comme solvant.

Pour le système biohuile-acétate d'isopropyle les résultats obtenus avec le modèle NRTL sont globalement satisfaisants. On constate que le coefficient de partage de l'acétate d'isopropyle calculé par le modèle est significativement plus faible et que celui de l'eau est significativement plus élevé. Cela est dû au fait que le modèle surestime la solubilité mutuelle de l'eau et de l'acétate d'isopropyle. Les conséquences de cette différence seront une surestimation de la perte en solvant et de la quantité d'eau dans la phase organique. Pour l'ensemble des solutés les coefficients de partage mesurés et calculés sont similaires et la différence est systématiquement inférieure à l'incertitude. Des performances similaires sont observées avec le modèle UNIQUAC.

Pour le système biohuile-toluène les résultats obtenus avec les modèles NRTL et UNIQUAC ne sont pas satisfaisants. La plupart des différences entre les coefficients de partage mesurés et calculés sont supérieures aux incertitudes. Une attention particulière a été apportée aux coefficients de partage du phénol et du gaïacol. Les valeurs calculées sont particulièrement faibles pour ces deux composés. L'objectif de ce solvant dans le schéma de procédé proposé (Chapitre III) est d'extraire le phénol, le gaïacol, le furfural et le propanal de la phase aqueuse. D'après les données expérimentales cette séparation est envisageable avec le toluène, mais les valeurs des coefficients de partage calculées par les modèles avec ce solvant ne permettent pas une bonne séparation. Cet écart entre les données calculées et mesurées est dû au fait que la régression des paramètres des modèles ne tient pas compte des interactions solutés-solutés. En effet, lors de la régression, les interactions solvant-soluté, diluant-soluté et solvant-diluant ont été considérées, et les ELL des systèmes ternaires sont représentés de manière précise. Cependant, les interactions soluté-soluté n'ont pas été considérées, ce qui altère la précision des modèles pour la représentation d'ELL de systèmes plus complexes.

L'hypothèse qui est faite est que la présence d'acide acétique change les interactions du phénol avec la phase aqueuse. Le phénol a très peu d'affinité avec l'eau mais a une grande affinité avec l'acide acétique. La présence d'acide acétique en quantité importante dans la phase aqueuse a pour effet de réduire significativement le coefficient de partage du phénol qui se retrouve en quantité importante dans la phase aqueuse. Cette hypothèse est cohérente avec les données expérimentales. En effet le coefficient de partage du phénol lors d'un mélange ternaire eau-toluène phénol est autour 5 (pour de faibles concentrations de phénols). Lorsque les autres composés de la biohuile synthétique sont ajoutés, le coefficient de partage du phénol diminue fortement (autour de 2). Il est probable que les modèles NRTL et UNIQUAC surestiment la force des interactions entre le phénol et l'acide acétique, et sous-estiment les interactions entre le phénol et le toluène. Un raisonnement similaire a été envisagé avec le gâïacol.

Tableau V-9 : Résultats expérimentaux et valeurs calculées avec les modèles NRTL et UNIQUAC des coefficients de partage des solutés de la biohuile avec l'acétate d'isopropyle

	Expérimental		NRTL			UNIQUAC		
	Ki	u(Ki)	Ki	Différence absolue	Différence relative	Ki	Différence absolue	Différence relative
Acétate d'isopropyle	34,5	10,6	12,7	21,79	63%	11,2	23,24	67%
Eau	0,03	-	0,08	- 0,05	- 138%	0,10	- 0,07	- 189%
Acétol	0,33	0,17	0,25	0,08	25%	0,28	0,05	15%
Acide acétique	0,74	0,24	0,71	0,03	4%	0,61	0,13	18%
Furfural	5,6	4,00	5,2	0,35	6%	4,9	0,72	13%
Gâïacol	8,0	4,37	5,8	2,16	27%	13,9	- 5,88	- 74%
Méthanol	0,30	0,08	0,27	0,03	10%	0,37	- 0,07	- 24%
Phénol	9,7	5,95	10,4	- 0,65	- 7%	10,8	- 1,12	- 11%
Propanal	2,0	0,60	2,4	- 0,45	- 23%	2,3	- 0,34	- 17%

Tableau V-10 : Résultats expérimentaux et valeurs calculées avec les modèles NRTL et UNIQUAC des coefficients de partage des solutés de la biohuile avec le toluène

	Expérimental		NRTL			UNIQUAC		
	Ki	u(Ki)	Ki	Différence absolue	Différence relative	Ki	Différence absolue	Différence relative
Toluène	729	-	122	607	83%	73,2	656	90%
Eau	0,00	-	0,006	- 0,01	-	0,01	- 0,01	-
Acétol	0,11	0,02	0,071	0,04	33%	0,05	0,056	53%
Acide acétique	0,54	0,17	0,14	0,39	73%	0,09	0,44	83%
Furfural	3,67	1,13	2,23	1,44	39%	1,4	2,26	62%
Gâïacol	2,99	0,51	1,12	1,88	63%	1,7	1,27	42%
Méthanol	0,00	-	0,028	- 0,03	-	0,06	- 0,06	-
Phénol	2,06	1,38	1,16	0,89	43%	0,5	1,57	76%
Propanal	1,72	0,39	2,26	- 0,54	- 32%	1,9	- 0,19	- 11%

Afin d'améliorer la représentation des ELL de systèmes complexes le modèle NRTL a été modifié. Les paramètres d'interaction binaire solutés-solutés ont été régressés en utilisant des données générées par le modèle UNIFAC modifié (Liquide-Liquide). Le Tableau V-11 présente les résultats de coefficients de partage obtenus avec ce modèle. Aucune amélioration n'est apportée par cette démarche.

Le modèle UNIFAC modifié (Liquide-Liquide) a également été utilisé pour calculer les coefficients de partage des composés de la biohuile avec le toluène. Les résultats obtenus avec ce modèle sont présentés dans le Tableau V-12. Les différences absolues entre les coefficients de partage mesurés et calculés sont bien inférieures, et les résultats obtenus sont globalement plus cohérents. On constate néanmoins des différences significatives sur les coefficients de partage du toluène et du propanal.

Tableau V-11 : Résultats expérimentaux et valeurs calculées avec le modèle NRTL amélioré des coefficients de partage des solutés de la biohuile avec le toluène

	Expérimental		NRTL + UNIFAC (LL)		
	Ki	u(Ki)	Ki	Différence absolue	Différence relative
Toluène	729	-	72	657	90%
Eau	0,00	-	0,001	- 0,00	-
Acétol	0,11	0,02	0,038	0,07	64%
Acide acétique	0,54	0,17	0,12	0,41	77%
Furfural	3,67	1,13	1,47	2,20	60%
Gaïacol	2,99	0,51	0,29	2,71	90%
Méthanol	0,00	-	0,063	- 0,06	-
Phénol	2,06	1,38	0,05	2,00	97%
Propanal	1,72	0,39	0,99	0,73	43%

Tableau V-12 : Résultats expérimentaux et valeurs calculées avec le modèle UNIFAC modifié (Liquide-Liquide) amélioré des coefficients de partage des solutés de la biohuile avec le toluène

	Expérimental		UNIFAC (LL)		
	Ki	u(Ki)	Ki	Différence absolue	Différence relative
Toluène	729	-	68	662	91%
Eau	0,00	-	0,024	- 0,02	-
Acétol	0,11	0,02	0,127	- 0,02	- 20%
Acide acétique	0,54	0,17	0,23	0,31	58%
Furfural	3,67	1,13	3,66	0,01	0%
Gaïacol	2,99	0,51	2,48	0,51	17%
Méthanol	0,00	-	0,108	- 0,11	-
Phénol	2,06	1,38	2,71	- 0,65	- 32%
Propanal	1,72	0,39	1,17	0,55	32%

Afin de développer un modèle cohérent pour la représentation des ELL du système biohuile+solvant, d'autres mesures sont à réaliser. Dans un premier temps, les incertitudes sur les coefficients de partage doivent être réduites. Des nouvelles mesures peuvent être réalisées avec le même protocole afin de

réduire l'écart type des mesures de coefficients de partage. Le protocole utilisé ayant une répétabilité faible un autre protocole peut être envisagé, notamment au niveau de l'analyse des compositions. La méthode d'étalonnage du logiciel de Shimadzu a été utilisée mais une méthode similaire à celle utilisée pour l'étalonnage du TCD et du FID explicitée dans le chapitre IV peut être mise en place. La proportion d'eau dans les phases aqueuses et organiques pourrait également être déterminée par la méthode de Karl Fischer.

Des mesures d'ELL de systèmes quaternaires de type eau-solvant-soluté-soluté peuvent être réalisées afin de mieux comprendre les interactions soluté-soluté au sein de la biohuile. Des systèmes clés doivent être identifiés et les paramètres binaires d'interaction peuvent être régressés sur ces nouvelles mesures.

De manière générale, les modèles thermodynamiques doivent être améliorés afin de représenter plus précisément les ELL de systèmes multi constituants comportant plusieurs familles chimiques.

Avec les résultats disponibles, aucun choix définitif sur le modèle à utiliser ne peut être fait. Pour les simulations le modèle NRTL sera utilisé pour l'extraction liquide-liquide avec l'acétate d'isopropyle. Pour l'extraction avec du toluène deux modèles seront utilisés, le modèle NRTL et le modèle UNIFAC modifié (Liquide-Liquide). Ainsi l'influence des coefficients de partage des solutés en fonction du solvant utilisé pourra être appréhendée.

V.4.2. Evaluation du modèle ELV

Un travail a été réalisé afin d'évaluer la cohérence et la précision du modèle thermodynamique choisi pour la représentation des ELV. Il a été montré dans ce chapitre que le modèle NRTL et le modèle d'Hayden O'Connell (NRTL-HOC) permettent de représenter de manière précise les ELV des systèmes binaires considérés. Le modèle NRTL apporte une amélioration significative par rapport au modèle prédictif UNIFAC modifié (Dortmund).

Afin d'évaluer ce modèle thermodynamique des données de la littérature ont été comparées à des données calculées par ce modèle. Les données choisies sont des mesures d'enthalpies de systèmes binaires et des mesures d'équilibres liquide-vapeur de systèmes ternaires.

Les données d'enthalpies concernent les systèmes eau-acide acétique, toluène-acide acétique, toluène-phénol et méthanol-propanal. Les enthalpies expérimentales sont disponibles en fonction de la composition molaire et de la température. Les enthalpies aux mêmes conditions ont été calculées avec le modèle NRTL et la différence moyenne relative (ARD pour Average Relative Deviation) a été calculée avec l'équation ci-dessous :

$$ARD = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \frac{|H_k^{exp} - H_k^{cal}|}{H_k^{exp}} \quad (62)$$

Le Tableau V-13 présente les différences moyennes relatives pour les quatre systèmes considérés.

Tableau V-13 : Différences moyennes relatives entre les enthalpies mesurées disponibles dans la littérature et les enthalpies calculées par le modèle NRTL pour 4 systèmes

Systèmes	Source	Nb de points	ARD
eau - acide acétique	[29]	48	0,30%
toluène - acide acétique		6	0,20%
toluène - phénol	[30]	29	7,10%
méthanol - propanal	[31]	56	2,02%

Les différences relatives entre les enthalpies mesurées et calculées sont négligeables, sauf pour le système toluène-phénol. Pour ce système l'enthalpie est proche de zéro à certaines compositions, ce qui explique la différence relative importante. La Figure V-23 représente les enthalpies mesurées et calculées en fonction de la composition pour ce système à 363,15K et à pression atmosphérique. On constate que le modèle représente avec une bonne précision l'enthalpie de ce mélange.

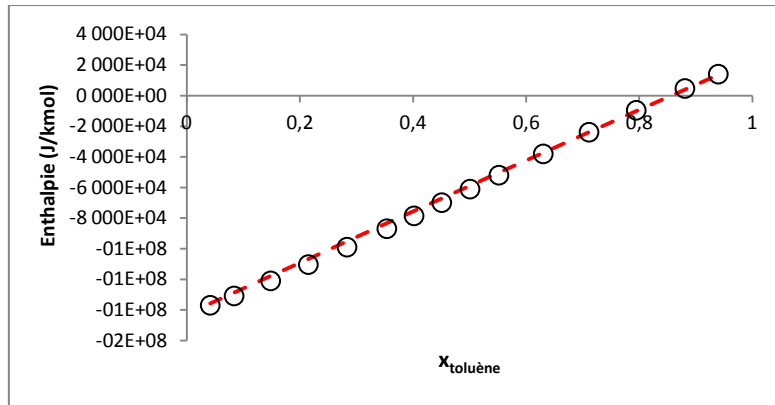


Figure V-36 : Enthalpie du système binaire toluène-phénol en fonction de la composition molaire à 363,15K et à pression atmosphérique (o) : données expérimentales [30], (---) : modèle NRTL

Les données d'ELV concernent les systèmes eau-acide acétique-acétate d'isopropyle et eau-acide acétique-méthanol. Les données expérimentales disponibles sont les compositions de la phase liquide et de la phase vapeur en fonction de la température à pression atmosphérique. Les compositions aux mêmes conditions ont été calculées avec les modèles NRTL-HOC, et les différences moyennes absolues ont été calculées avec l'équation ci dessous :

$$AAD = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N |z_k^{exp} - z_k^{cal}| \quad (63)$$

Le Tableau V-14 présente les différences moyennes relatives pour les deux systèmes considérés.

Tableau V-14 : Différences moyennes absolues entre les compositions mesurées et calculées des phases liquide et vapeur pour deux systèmes ternaires

Systèmes	Source	Différence moyenne absolue						
		x1	x2	x3	y1	y2	y3	
eau (1)- acide acétique (2)- acétate d'isopopyle (3)	[32]	0,012	0,012	0,006	0,013	0,013	0,005	
méthanol (1)- eau (2)- acide acétique (3)	[33]	0,010	0,015	0,011	0,031	0,027	0,007	

Les différences absolues entre les compositions mesurées et calculées sont satisfaisantes.

Les modèles NRTL-HOC représentent de manière satisfaisante les ELV de systèmes ternaires et les enthalpies de mélanges binaires. Ceci confirme la cohérence de ces modèles pour les simulations de distillation de systèmes multi-constituants. Ces modèles permettront de calculer des bilans matières et des bilans énergétiques précis des opérations de distillation.

Conclusion et perspectives

Les données expérimentales présentées dans le chapitre précédent ainsi que des données de la littérature ont été utilisées pour modéliser les équilibres de phases des systèmes biohuile+solvant.

Pour les ELL, les paramètres binaires d'interaction des modèles UNIQUAC et NRTL ont été régressés sur des données expérimentales de systèmes binaires et de systèmes ternaires. Les deux modèles représentent de manière satisfaisante les données expérimentales d'ELL considérées, et présentent une amélioration significative par rapport au modèle prédictif UNIFAC modifié (Dortmund). Le modèle NRTL représente de manière sensiblement plus précise les données d'ELL que le modèle UNIQUAC. Une évaluation des modèles NRTL et UNIQUAC a été réalisée en comparant des données expérimentales de coefficients de partage de mélange biohuile synthétique+solvant avec des valeurs calculées par les modèles. Cette évaluation donne un résultat satisfaisant pour le mélange biohuile+acétate d'isopropyle, mais les écarts entre les valeurs mesurées et calculées pour le système biohuile+toluène sont élevées. Les modèles NRTL et UNIQUAC ne prennent pas en considération les interactions soluté-soluté, ce qui nuit à leur précision quant aux calculs des ELL de systèmes multi-constituants. De nouvelles mesures sont à réaliser afin d'une part de réduire les incertitudes des mesures sur les coefficients de partage et d'autre part d'améliorer la précision des modèles NRTL et UNIQUAC pour le calcul d'ELL de systèmes complexes.

Pour les ELV, les paramètres binaires d'interaction du modèle NRTL ont été régressés sur des données expérimentales de systèmes binaires. Les modèles NRTL-HOC représentent de manière satisfaisante les données expérimentales d'ELV des systèmes binaires considérés. L'utilisation du modèle NRTL présente une amélioration significative par rapport à l'utilisation du modèle prédictif UNIFAC modifié (Dortmund), notamment pour le système acétol-acide acétique. Les modèles UNIF-HOC prédisent un azéotrope alors que les données expérimentales montrent qu'il n'y en a pas. Les modèles NRTL-HOC ne calculent pas d'azéotrope et les valeurs calculées sont proches des données expérimentales. L'évaluation du modèle NRTL combiné avec le modèle de Hayden O'Connell a été réalisée en comparant des données expérimentales de la littérature avec des valeurs calculées par ces modèles. Ces valeurs concernent les ELV de systèmes ternaires et les enthalpies de systèmes binaires. Les différences obtenues entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées sont relativement faibles, et l'évaluation de ces modèles est satisfaisante.

En conclusion, les modèles NRTL et Hayden O'Connell peuvent être utilisés pour les simulations de distillation des composés de la biohuile et des solvants. Le modèle NRTL peut être utilisé pour la simulation de l'extraction liquide-liquide des composés de la biohuile avec l'isopropyle acétate. Pour l'extraction liquide-liquide des composés de la biohuile avec le toluène, deux modèles seront utilisés. Le modèle NRTL et le modèle UNIFAC modifié (Liquide-Liquide), afin d'évaluer l'influence des coefficients de partage sur la performance du procédé de séparation, en attendant d'avoir un modèle plus précis.

Références

- [1] J. D. Raal and A. L. Mühlbauer, *Phase Equilibria: Measurement and Computation*. Taylor & Francis, 1998.
- [2] A. Kiss, "Distillation | Azeotropic Distillation," in *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, 2013.
- [3] R. H. Perry, *Perry's Chemical Engineers' Handbook 7Th Edition*, McGraw Hill. 1999.
- [4] C. Coquelet and D. Ramjugernath, "Phase Diagrams in Chemical Engineering: Application to Distillation and Solvent Extraction," 2012.
- [5] G. M. Wilson, "Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 86, no. 2, pp. 127–130, Jan. 1964.
- [6] H. Renon and J. M. Prausnitz, "Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures," *AIChE J.*, vol. 14, no. 1, pp. 135–144, Jan. 1968.
- [7] D. S. Abrams and J. M. Prausnitz, "Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems," *AIChE J.*, vol. 21, no. 1, pp. 116–128, Jan. 1975.
- [8] A. Fredenslund, R. L. Jones, and J. M. Prausnitz, "Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures," *AIChE J.*, vol. 21, no. 6, pp. 1086–1099.
- [9] J. Gmehling, J. Li, and M. Schiller, *A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties*, vol. 32. 1993.
- [10] C. Black, "Vapor Phase Imperfections in Vapor-Liquid Equilibria. Semiempirical Equation," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 50, no. 3, pp. 391–402, Mar. 1958.
- [11] J. P. O'Connell and J. M. Prausnitz, "Empirical Correlation of Second Virial Coefficients for Vapor-Liquid Equilibrium Calculations," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 6, no. 2, pp. 245–250, Apr. 1967.
- [12] K.-H. Nothnagel, D. S. Abrams, and J. M. Prausnitz, "Generalized Correlation for Fugacity Coefficients in Mixtures at Moderate Pressures. Application of Chemical Theory of Vapor Imperfections," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 12, no. 1, pp. 25–35, Jan. 1973.
- [13] C. Tsonopoulos, "An empirical correlation of second virial coefficients," *AIChE J.*, vol. 20, no. 2, pp. 263–272, Mar. 1974.
- [14] J. G. Hayden and J. P. O'Connell, "A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 14, no. 3, pp. 209–216, Jul. 1975.
- [15] R. M. Stephenson and J. Stuart, "Mutual binary solubilities: water-alcohols and water-esters," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 31, p. 56, 1986.
- [16] K. Hlavatý and J. Linek, "Liquid-liquid equilibria in four ternary acetic acid-organic solvent-water systems at 24.6 °C," *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, vol. 38, no. 2, pp. 374–378, 1973.
- [17] R. M. Stephenson, "Mutual solubility of water and aldehydes," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 38, pp. 630–3, 1993.
- [18] L. Cesari, S. Namysl, L. Canabady-Rochelle, and F. Mutelet, "Phase equilibria of phenolic compounds in water or ethanol," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 453, no. Supplement C, pp. 58–66, Dec. 2017.
- [19] L. V. Erichsen and E. Dobbert, "The reciprocal relation of solubility of alkylphenols and water," *Brennst Chem*, vol. 36, pp. 338–345, 1955.
- [20] J. R. Alvarez Gonzalez, E. A. Macedo, M. E. Soares, and A. G. Medina, "Liquid-liquid equilibria for ternary systems of water-phenol and solvents: data and representation with models," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 26, no. 3, pp. 289–302, Oct. 1986.
- [21] R. M. Stephenson, "Mutual solubilities: water-ketones, water-ethers, and water-gasoline-alcohols," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 37, pp. 80–95, 1992.
- [22] J. Saien, M. Mozafarvandi, S. Daliri, and M. Norouzi, "(Liquid + liquid) equilibria for the ternary (water + acetic acid + toluene) system at different temperatures: Experimental data and correlation," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 57, pp. 76–81, Feb. 2013.
- [23] J. R. Croker and R. G. Bowrey, "Liquid extraction of furfural from aqueous solution," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 23, no. 4, pp. 480–484, Nov. 1984.

- [24] K. Tamura, Y. Chen, and T. Yamada, "Ternary and Quaternary Liquid-Liquid Equilibria for Fuel Additives of the Water + Methanol + Toluene and Water + Methanol + Toluene + Methyl tert-Butyl Ether or tert-Amyl Methyl Ether Systems at 298.15 K," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 46, no. 6, pp. 1381–1386, Nov. 2001.
- [25] K. Tochigi, T. Gotou, K. Akimoto, and K. Kojima, "Measurement of Liquid-Liquid Equilibria for Phenol+Water+Toluene System," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, vol. 25, no. 2, pp. 338–342, 1999.
- [26] W. V. Wilding, R. L. Rowley, and J. L. Oscarson, "DIPPR (R) Project 801 evaluated process design data," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 150–151, pp. 413–420, Sep. 1998.
- [27] M. Petitjean, E. Reyès-Pérez, D. Pérez, P. Mirabel, and S. Le Calvé, "Vapor Pressure Measurements of Hydroxyacetaldehyde and Hydroxyacetone in the Temperature Range (273 to 356) K," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, no. 2, pp. 852–855, Feb. 2010.
- [28] Design Institute for Physical Properties (DIPPR), "Project 801. Evaluated process design data, public release documentation." American Institute of Chemical Engineers (AIChE), 2015.
- [29] R. Haase and M. Pehlke, "Thermodynamic Excess Functions for the Liquid System Water + Acetic Acid from Calorimetric Data," *Z. Für Naturforschung A*, vol. 32, no. 5, pp. 507–510, 2014.
- [30] B. Nienhaus, U. Limbeck, R. Bölts, A. B. de Haan, S. H. Niemann, and J. Gmehling, "Vapor-Liquid Equilibria at 413.65 K and Excess Enthalpies at 323.15, 363.15, and 413.15 K for Mixtures of Benzene, Toluene, Phenol, and Benzaldehyde," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 43, no. 6, pp. 941–948, Nov. 1998.
- [31] B. Coto, A. Cabañas, C. Pando, C. Mendiña, R. G. Rubio, and J. A. R. Renuncio, "Bulk and surface properties of the highly non-ideal associated mixtures formed by methanol and propanal," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 91, no. 17, pp. 2779–2787, Jan. 1995.
- [32] W. Chang, G. Guan, X. Li, and H. Yao, "Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Water + Acetic Acid + (n-Pentyl Acetate or Isopropyl Acetate)," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 50, no. 4, pp. 1129–1133, Jul. 2005.
- [33] H. Sawistowski and P. A. Pilavakis, "Vapor-liquid equilibrium with association in both phases. Multicomponent systems containing acetic acid," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 27, no. 1, pp. 64–71, Jan. 1982.

Chapitre VI : SIMULATION DES PROCEDES DE BIORAFFINAGE

Résumé

Les résultats des chapitres précédents ont été utilisés pour la simulation de deux procédés de bioraffinage. Ces deux procédés ont pour entrée le mélange représentatif de la biohuile présenté dans le Chapitre II, et ont pour molécules cibles l'acide acétique, l'acétol et le furfural. Le premier schéma de procédé utilise le toluène comme solvant pour extraire le propanal, le furfural, le phénol et le gaïacol du mélange entrant, puis l'acétate d'isopropyle pour extraire les autres composés (acétol, acide acétique et méthanol) de l'eau. Le deuxième schéma de procédé utilise uniquement l'acétate d'isopropyle pour extraire l'ensemble des composés organiques de l'eau. Dans les deux schémas de procédé la régénération des solvants et la purification des composés cibles sont réalisées avec des colonnes de distillation. Les modèles thermodynamiques utilisés sont ceux décrits dans le Chapitre V. Pour l'extraction avec le toluène deux modèles ont été envisagés (UNIFAC-LL et NRTL) pour le calcul des ELL. Les simulations ont été effectuées avec le logiciel Aspen PlusTM pour une bioraffinerie ayant une capacité annuelle de 200 kt de biomasse, et avec un objectif de taux de récupération de l'acétol et du furfural de 90%.

Une différence significative a été observée sur les résultats de simulations du schéma 1 avec les deux modèles, au niveau des coûts des équipements et des utilités. Cela met en évidence l'importance du choix des modèles thermodynamiques dans la conception de procédés. Les investissements requis par le schéma de procédé 2 sont sensiblement plus importants que ceux requis par le schéma 1. Le coût des utilités est similaire. Le coût des matières premières est considérablement plus important pour le schéma de procédé 2, à cause d'une perte importante d'acétate d'isopropyle. Suite à cette analyse économique préliminaire, le schéma de procédé 1 montre de meilleures performances que le schéma de procédé 2.

Introduction

Dans les chapitres précédents, plusieurs étapes de l'étude du fractionnement des huiles de pyrolyse ont été abordées. Le Chapitre II présente un état de l'art des huiles de pyrolyse (composition et propriétés thermophysiques). Un mélange représentatif de l'huile de pyrolyse a ensuite été créé en considérant l'ensemble des familles chimiques qui la composent. Il est composé d'eau, d'acide acétique, d'acétol, de furfural, de gäïacol, de méthanol, de phénol et de propanal.

Dans le Chapitre III, après un état de l'art des procédés de séparation des huiles de pyrolyse, deux schémas de procédés pour la valorisation chimique des huiles de pyrolyse ont été proposés. Ces schémas de procédés ont comme flux entrant le mélange représentatif de la biohuile et ont comme objectif l'extraction de l'acétol, de l'acide acétique et du furfural. Ces schémas de procédés mettent en œuvre des opérations de distillation et d'extraction liquide-liquide, et une méthode de screening a été mise en place pour la sélection des solvants. Cette méthode de screening de solvants prend en compte des critères liés aux propriétés physico-chimiques, à la dangerosité, à l'efficacité et au prix des solvants. Les solvants sélectionnés sont le toluène et l'acétate d'isopropyle.

Dans le Chapitre IV, les données expérimentales disponibles dans la littérature et les données nécessaires à la modélisation des équilibres de phases ont été identifiées. Les protocoles expérimentaux et les résultats ont été présentés. Le Chapitre V présente la modélisation thermodynamique des équilibres de phases (ELL et ELV) des systèmes biohuile+solvant. Les données expérimentales présentées dans le Chapitre IV ont été utilisées avec des données de la littérature afin de régresser les paramètres du modèle NRTL.

Ce chapitre présente les deux procédés de bioraffinage envisagés pour la valorisation des produits chimiques issus de l'huile de pyrolyse. Les produits considérés sont l'acide acétique, l'acétol et le furfural. Les simulations des procédés seront effectuées avec le logiciel Aspen PlusTM afin d'estimer la faisabilité technique de ces procédés et de calculer un premier dimensionnement des installations. Un bilan matière et un bilan énergétique seront réalisés afin d'estimer les coûts opératoires et les recettes liés à chacun des procédés. Une première estimation des investissements nécessaires pour chacun des procédés sera effectuée. Les CAPEX, OPEX et temps de retour sur investissement des deux procédés de bioraffinage seront comparés.

Un procédé de bioraffinage permet la co-production d'énergie, de carburants et de produits chimiques à partir de biomasse. Les schémas de procédés conçus dans cette étude concernent uniquement la valorisation chimique de la partie légère des huiles de pyrolyse suite à une opération de condensation étagée. Le prétraitement, la pyrolyse de la biomasse, la valorisation des gaz incondensables, des chars et de la fraction lourde des huiles de pyrolyse ne sont pas considérés.

VI.1. Présentation des hypothèses

VI.1.1. Schémas de procédés

Les deux schémas de procédés présentés dans le chapitre 3 ont été considérés pour les simulations. Les Figures VI-1 et VI-2 présentent ces deux procédés de bioraffinage.

- Schéma 1 : Première extraction par solvant apolaire pour séparer les phénols, les furanes et les aldéhydes/cétones (toluène), puis seconde extraction par solvant polaire pour séparer les autres composés organiques de l'eau (acétate d'isopropyle). Des distillations sont utilisées pour la régénération des solvants et pour le fractionnement des extraits.
- Schéma 2 : Séparation de l'ensemble des composés organiques de l'eau grâce à l'acétate d'isopropyle, puis séparation des composés par distillation.

La composition du mélange représentatif entrant dans le procédé a été modifiée par rapport à celle présentée dans le Chapitre II. Dans le Chapitre III (III.2 Schéma de procédé), il a été mis en évidence que lors de la condensation étagée des vapeurs de pyrolyse une part importante des phénols et gaïacols se retrouvent dans la phase lourde. Cette phase, constituée essentiellement de lignine pyrolytique, de sucres et de phénols, a pour vocation d'être transformée en carburant. La phase légère, qui est considérée pour la valorisation chimique de la biohuile, est donc appauvrie en phénols et en gaïacols. La composition du mélange modèle représentatif doit donc être modifiée. La composition considérée est détaillée dans le Tableau VI-1.

Tableau VI-1 : Composition du mélange représentatif de la phase légère de l'huile de pyrolyse, entrant dans le procédé de bioraffinage

Composé	Proportion massique
Eau	52%
Acétol	14%
Acide Acétique	16%
Furfural	3%
Gaïacol	3%
Méthanol	2%
Phénol	4%
Propanal	6%

Le procédé de bioraffinage a pour objectif la récupération des composés cibles (acétol, acide acétique et furfural) avec une pureté massique de 99%. Le taux de récupération de l'acétol a été fixé à 80% et celui du furfural à 90% du produit entrant.

Il a été mentionné dans les Chapitres II et IV que le furfural et l'acétol sont des composés instables thermiquement. La température dans les procédés de bioraffinage doit donc être limitée afin de garantir l'intégrité des produits. La température ne doit pas excéder 85°C dans les flux contenant de l'acétol et 100°C dans les flux contenant du furfural. Les pressions opératoires des colonnes de distillations seront donc fixées en fonction des températures d'ébullition des résidus.

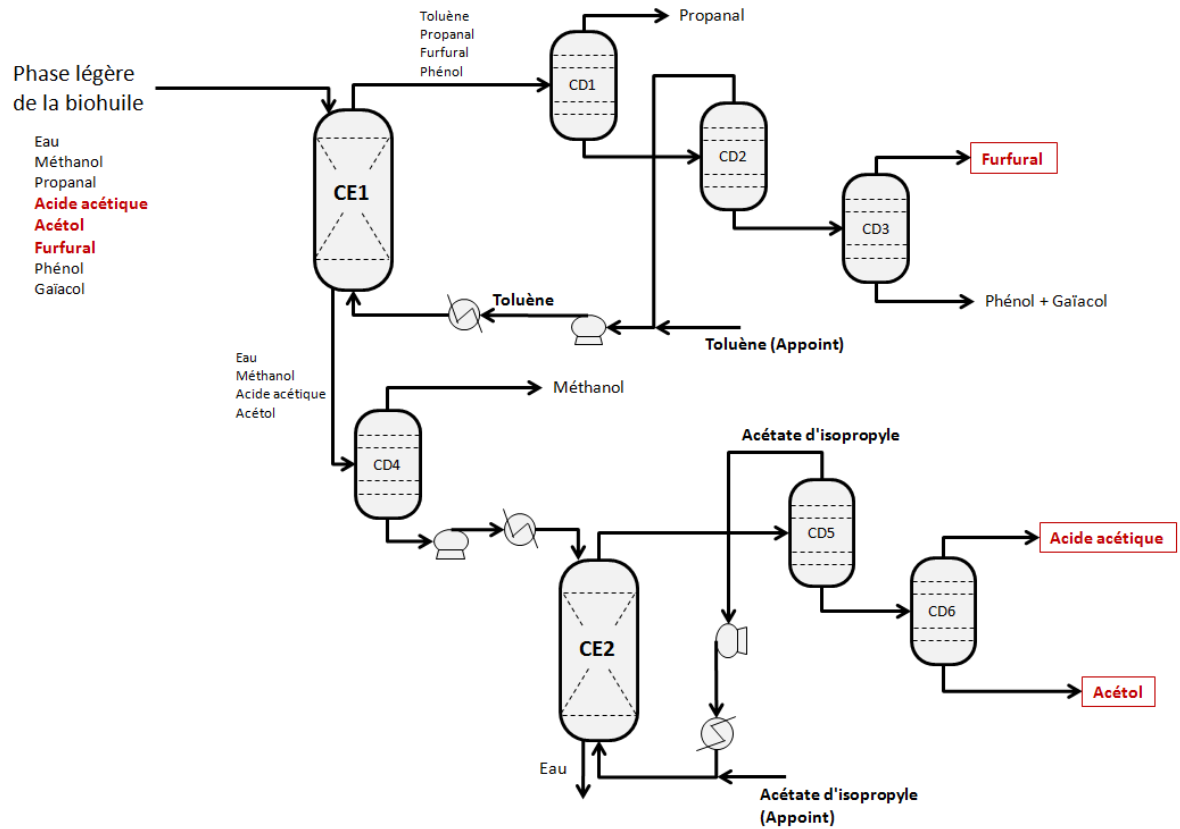


Figure VI-1 : Schéma du procédé de bioraffinage n°1

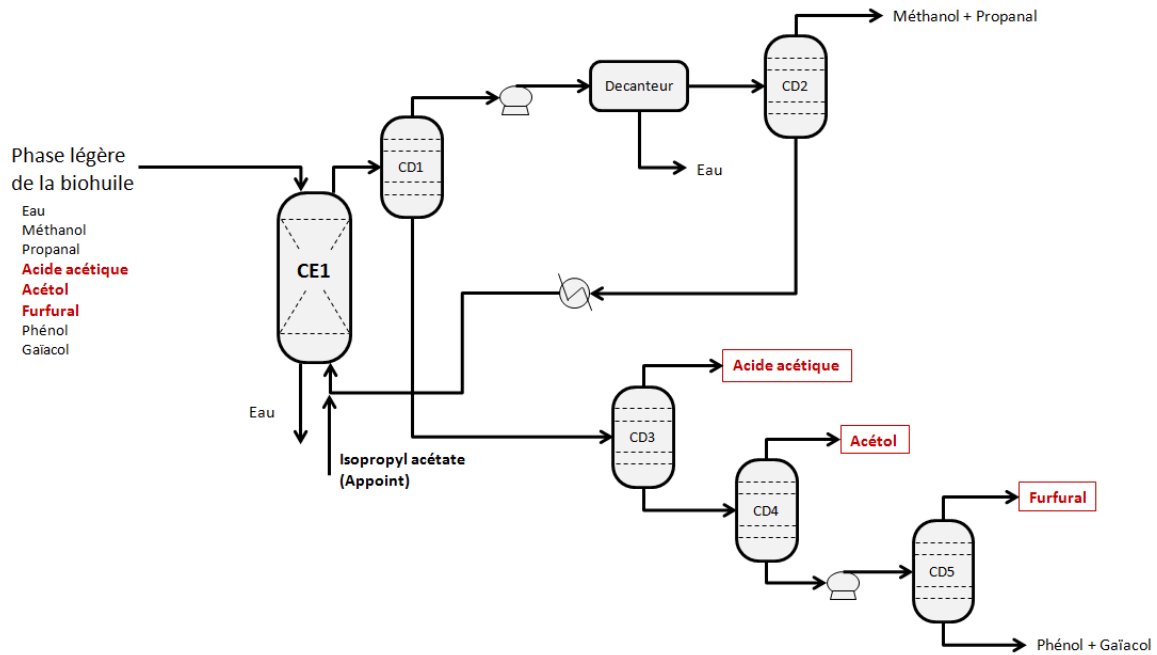


Figure VI-2 : Schéma du procédé de bioraffinage n°2

VI.1.2. Paramètres économiques

Les procédés de bioraffinage ont été simulés pour une capacité de biomasse sèche de 200 000 tonnes par an. Cette hypothèse est relativement haute. Elle est basée sur les travaux d'Orfanou et al. [1], et correspond à la quantité de déchets verts produits à l'échelle d'un ou deux départements français. Le rendement massique en biohuile du procédé de pyrolyse a été considéré égal à 60%. La fraction légère de la biohuile récupérée suite à la condensation étagée a été considérée égale à 60% massique de l'ensemble de la biohuile. Le procédé de bioraffinage a un temps de fonctionnement supposé à 8000 h/an. Par conséquent, le débit entrant de la phase aqueuse d'huile de pyrolyse dans le procédé de bioraffinage est fixé à 9000 kg/h. Cette capacité est la même pour les deux schémas de procédés.

Le choix de la capacité de la bioraffinerie n'est pas déterminant pour l'étude qui a été menée dans le cadre de cette thèse. En effet, comme il a été précisé auparavant, les objectifs de ce chapitre sont d'étudier la faisabilité technique des procédés de bioraffinage et de les comparer. Etant donné que la capacité est la même pour les deux procédés, l'atteinte de ces objectifs n'est pas remise en cause par ce choix. Dans un travail plus poussé, une étude plus approfondie sur les ressources mobilisables devrait être menée, ainsi qu'une étude de sensibilité sur la capacité des bioraffinerie, afin d'effectuer un choix plus adapté.

Les prix des utilités et le prix de la biohuile ont été repris d'un projet réalisé avec le groupe Avril et le CIRAD en 2017. Les prix de vente des produits cibles ont été présentés dans le Chapitre II. Un facteur 0,3 a été appliqué à ces prix afin de prendre en considération les traitements supplémentaires nécessaires. Le mélange représentatif ne prend pas en considération toute la complexité de la biohuile, par conséquent, les flux sortant des procédés de bioraffinage considérés sont des mélanges de composés qu'il faut purifier.

Le dimensionnement et le coût des équipements ont été calculés grâce au logiciel Aspen Process Economic Analyzer. Les calculs effectués par ce logiciel sont fondés sur la technologie Aspen IcarusTM [2]. Ce système permet de calculer les prix des équipements, le coût total d'investissement et les coûts opératoires automatiquement à partir du dimensionnement du procédé. Les paramètres par défaut du modèle EU_METRIC ont été utilisés. Ces paramètres considèrent notamment que les bioraffinerie sont construites en France pour effectuer les calculs (niveaux de salaires, fiscalité, terrain...). Ces paramètres considèrent également que les bioraffinerie sont entièrement construites et ne se basent pas sur l'intégration d'un procédé existant. Les prix calculés par cette méthode permettent d'obtenir une première estimation des investissements nécessaires, des coûts opératoires et du temps de retour sur investissement. Dans le cadre d'une étude économique plus poussée, les paramètres de calcul peuvent être modifiés afin d'être plus cohérents.

Le Tableau VI-2 récapitule les principaux paramètres considérés pour cette étude.

Tableau VI-2 : Principaux paramètres économiques des procédés de bioraffinage

Paramètre	Valeur
Capacité	200 kt/an de biomasse
Débit d'huile de pyrolyse	9 t/h de phase légère

Matières entrantes	
Biohuile	253 €/t
Toluène	602 €/t
Acétate d'isopropyle	495 €/t
Utilités	
Electricité	50 €/MWh
Vapeur basse pression	13 €/MWh
Eau de refroidissement	0,0317 €/m ³
Produits	
Acétol	11 400 €/t
Acide acétique	207 €/t
Furfural	552 €/t
Eau polluée	-2 €/m ³
Taux de récupérations (massique)	
Acétol	80%
Acide acétique	Maximale
Furfural	90%
Puretés	99% (massique)

Les simulations des procédés ont été effectuées avec le logiciel Aspen PlusTM. Pour rappel, les simulations ont pour objectifs d'estimer la faisabilité technique de ces procédés et de calculer un premier dimensionnement des installations. Une première estimation des investissements nécessaires pour chacun des procédés sera effectuée. Les CAPEX, OPEX et temps de retour sur investissement des deux procédés de bioraffinage seront comparés. Cependant, l'analyse économique repose sur des paramètres par défaut, proposés par le logiciel Aspen Process Economic Analyzer. Les résultats économiques obtenus peuvent être utilisés comme outil de comparaison entre les deux procédés étudiés, mais ces résultats ne peuvent pas être utilisés pour estimer la faisabilité économique des procédés de bioraffinage proposés. Une étude plus poussée est nécessaire, notamment en ce qui concerne le chiffrage des équipements (matériaux utilisés, types d'échangeurs...) et la définition des paramètres économiques utilisés (taxes, salaires, localisation de l'usine...).

VI.1.3. Modèles utilisés

Les modèles thermodynamiques utilisés dans les simulations sont ceux décrits dans le Chapitre V.

Pour les colonnes de distillation et les échangeurs les modèles utilisés sont NRTL [3] et Hayden O'Connell [4] (NRTL-HOC). Les pressions de vapeur saturante sont calculées avec l'équation 101 de la DIPPR (l'équation d'Antoine modifiée [5], PLXANT). Les autres données des composés purs sont issues de la base de données Aspen PlusTM PURE35.

Pour les colonnes d'extraction liquide-liquide deux modèles thermodynamiques sont considérés. Pour représenter les ELL du système biohuile+acétate d'isopropyle, le modèle NRTL (NRTL-2), avec des paramètres différents de ceux utilisés pour les colonnes de distillation, a été utilisé. Pour représenter les ELL du système biohuile+toluène, le modèle UNIFAC modifié (Liquide-Liquide) [6] (UNIF-LL) et le modèle NRTL (NRTL-2), ont été utilisés. Pour rappel, ces modèles thermodynamiques ont été étudiés dans le Chapitre V. Les paramètres du modèle NRTL ont été régressés sur des données d'ELL de systèmes binaires et ternaires. Cependant, les valeurs de compositions et de coefficients de partage calculées par ce modèle pour le système biohuile+toluène ont une différence significative avec les données mesurées. A l'inverse, le modèle UNIFAC modifié (Liquide-Liquide) représente les ELL binaires et ternaires de manière inexacte, mais représente les ELL du système complexe biohuile+toluène avec une meilleure précision que le modèle NRTL. Le Tableau VI-3 est issu du Chapitre V et rappelle les valeurs de coefficients de partage mesurés expérimentalement et calculés avec les modèles NRTL et UNIFAC modifié (Liquide-Liquide). Une analyse de ce phénomène a été fournie dans le Chapitre V.

Tableau VI-3 : Résultats expérimentaux et valeurs calculées avec les modèles NRTL et UNIFAC modifié (Liquide-Liquide) des coefficients de partage des solutés de la biohuile avec le toluène

	Expérimental			NRTL		UNIFAC (LL)		
	Ki	u(Ki)	Ki	Différence absolue	Différence relative	Ki	Différence absolue	Différence relative
Toluène	729	-	122	607	83%	68	662	91%
Eau	0	-	0,006	- 0,01	-	0,024	- 0,02	-
Acétol	0,11	0,02	0,071	0,04	33%	0,127	- 0,02	- 20%
Acide acétique	0,54	0,17	0,14	0,39	73%	0,23	0,31	58%
Furfural	3,67	1,13	2,23	1,44	39%	3,66	0,01	0%
Gaïacol	2,99	0,51	1,12	1,88	63%	2,48	0,51	17%
Méthanol	0	-	0,028	- 0,03	-	0,108	- 0,11	-
Phénol	2,06	1,38	1,16	0,89	43%	2,71	- 0,65	32%
Propanal	1,72	0,39	2,26	- 0,54	- 32%	1,17	0,55	32%

Pour une meilleure compréhension, les appellations du schéma 1 seront dédoublées :

- Schéma 1A : Simulation en utilisant le modèle UNIF-LL pour la colonne d'extraction CE1
- Schéma 1B : Simulation en utilisant le modèle NRTL-2 pour la colonne d'extraction CE1

Les résultats de simulation obtenus avec le schéma 1A ont été considérés pour comparer les schémas de procédé 1 et 2, car il fournit des résultats plus proches des données expérimentales. La comparaison des simulations des schémas 1A et 1B permettra d'étudier deux phénomènes :

- L'influence du modèle thermodynamique utilisé sur les performances du procédé (bilan, matière, bilan énergétique et rentabilité)
- L'influence des coefficients de partage des composés de la biohuile avec le solvant 1 sur les performances du procédé et sur le choix du procédé le plus rentable.

Pour la simulation du décanteur du schéma 2 le modèle NRTL (NRTL-2) a été utilisé. Pour la simulation des échangeurs le modèle NRTL-HOC est utilisé. Pour la simulation des pompes le modèle de Rackett est utilisé pour le calcul des masses volumiques et le modèle d'Andrade est utilisé pour le

calcul des viscosités. Les paramètres par défaut du logiciel Aspen PlusTM présents dans la base de données PURE35 sont utilisés.

Pour rappel, les coefficients de partage des composés du mélange représentatifs sont présentés dans le Tableau VI-4. Les coefficients de partages expérimentaux et calculés par le modèle NRTL sont présentés. Le Tableau VI-5 rappelle les températures d'ébullition des solvants et des composés du mélange représentatif. Les volatilités relatives moyennes des composés ayant les températures d'ébullition les plus proches sont également présentées. Une volatilité relative moyenne a été calculée en utilisant les modèles NRTL-HOC à pression atmosphérique. Les volatilités ont été calculées sur les compositions massiques entre le composé de la ligne concernée et le composé de la ligne précédente. La notation (Az) signifie la présence d'un azéotrope entre les deux composés. Cette valeur donne un aperçu de la facilité ou de la difficulté de séparation des constituants par distillation. Ces deux tableaux permettent d'aider à la compréhension des résultats de simulation des procédés.

Tableau VI-4 : Résultats expérimentaux et valeurs calculées avec les modèles NRTL et UNIQUAC des coefficients de partage des solutés de la biohuile avec l'acétate d'isopropyle

	Expérimental		NRTL		
	Ki	u(Ki)	Ki	Différence absolue	Différence relative
Acétate d'isopropyle	34,5	10,6	12,7	21,79	63%
Eau	0,03	-	0,08	- 0,05	- 138%
Acétol	0,33	0,17	0,25	0,08	25%
Acide acétique	0,74	0,24	0,71	0,03	4%
Furfural	5,6	4,00	5,2	0,35	6%
Gaïacol	8,0	4,37	5,8	2,16	27%
Méthanol	0,30	0,08	0,27	0,03	10%
Phénol	9,7	5,95	10,4	- 0,65	- 7%
Propanal	2,0	0,60	2,4	- 0,45	- 23%

Tableau VI-5 : Température d'ébullition et volatilités relatives des composés du mélange représentatif de la biohuile et des solvants

Nom	Teb (°C)	Volatilité relative (i / i-1)
Propanal	48	-
Méthanol	65	1,65
Acétate d'isopropyle	86	1,82 (Az)
Eau	100	4,37 (Az)
Toluène	109	-
Acide Acétique	118	1,53 (Az)
Acétol	136*	1,66
Furfural	162	2,06
Phénol	182	1,84
Gaïacol	204	1,85

VI.2. Simulation et optimisation des schémas de procédé

VI.2.1. Méthode

Dans les simulations, les blocs « Extract » et « RadFrac » sont utilisés respectivement pour les colonnes d'extraction et les colonnes de distillation. Ces blocs ont été utilisés avec le mode de calcul « Equilibrium ». C'est-à-dire que l'aspect cinétique est négligé et que l'équilibre thermodynamique est atteint à chaque étage théorique. Le mode « Rate Base » peut être utilisé pour inclure les aspects cinétiques avec notamment le calcul des coefficients de transfert. Cela n'a pas été pris en considération dans le cadre de cette étude.

Le nombre d'étages théoriques des colonnes d'extraction a été fixé à 10 suite à une analyse de sensibilité. A partir de 10 étages, l'augmentation du nombre d'étages n'entraîne pas de diminution significative du débit de solvant nécessaire. Les taux de récupération des composés souhaités (Tableaux VI-6 et VI-7) ont été fixés et le débit de solvant nécessaire a été calculé.

Le nombre d'étage théorique minimum pour chacune des colonnes de distillation a été calculé par Aspen PlusTM avec le bloc DSTWU, afin de remplir les spécifications requises (puretés, taux de récupération...). Le bloc DSTWU utilise une approche de « shortcut distillation ». C'est-à-dire qu'il considère le débit entrant comme un mélange de deux constituants. En fonction des taux de récupérations imposés, le nombre minimum d'étages théoriques et le taux de reflux minimum sont calculés par les méthodes de Winn [7] et d'Underwood [8] respectivement. Le taux de reflux requis est ensuite calculé par la méthode de Gilliland [9] ainsi que la puissance du rebouilleur. Le bloc DSTWU se base sur une hypothèse forte d'un mélange entrant binaire, cependant il permet d'obtenir une première estimation du paramétrage de la colonne de distillation pour l'initialisation du bloc « RadFrac ». Le nombre d'étages de chaque colonne a été fixé au double du nombre d'étages minimum calculé par le bloc DSTWU.

Le recyclage des solvants a été considéré dans les simulations. Les débits d'appoint des solvants ont été calculés afin que le débit total des solvants dans les colonnes d'extraction soit fixe.

Les taux de reflux (RR) et les puissances des rebouilleurs (Q_{reb}) des colonnes de distillation ont été calculés afin de respecter les spécifications de pureté et de taux de récupération imposés.

Les Tableaux VI-6 et VI-7 présentent les objectifs de chacune des opérations unitaires ainsi que leurs spécifications et leurs paramètres variables pour les deux procédés de bioraffinage. Dans ces tableaux, τ est le taux de recuperation des composés, w est la pureté massique, D est le debit massique total de distillat, Q_{reb} est la puissance du rebouilleur, RR est le taux de reflux, \dot{m}_i est le debit massique du composé i , D_i est le débit du composé i dans le distillat, R_i est le debit massique du composé i dans le résidu et W est la puissance des pompes et Q_{COOLER} est la puissance thermique des refroidisseurs.

Les paramètres fixés et les valeurs d'initialisation des variables de simulations pour les trois schémas de procédés sont disponibles en annexe K.

Tableau VI-6 : Objectifs, spécifications et variables de chacune des opérations unitaires du schéma de procédé 1

Opération unitaire	Objectif	Spécification	Variable
CE1	Extraire le phénol, le gâïacol et le furfural de la phase aqueuse, et laissant un maximum d'acétol et d'acide acétique	$\tau_{PHE} \geq 0,99$ $\tau_{FUR} \geq 0,99$	\dot{m}_{TOL}
CE2	Extraire l'ensemble des composés organiques de la phase aqueuse, et en particulier de l'acétol	$\tau_{ACO} = 0,80$	\dot{m}_{ISO}
CD1	Séparer le propanal du solvant (toluène) pour la régénération	$\tau_{PRO} = 0,99$ $\tau_{TOL} = 0,99$	RR Q_{reb}
CD2	Séparer le toluène des autres composés pour la régénération du solvant et la valorisation du furfural	$w_{TOL} = 0,005$ $D_{FUR} = 243 \text{ kg/h}$	RR Q_{reb}
CD3	Séparer / Purifier le furfural en atteignant le taux de récupération fixé	$w_{FUR} = 99\%$ $D = 243 \text{ kg/h}$	RR Q_{reb}
CD4	Séparer le méthanol en limitant les pertes d'acide acétique et d'acétol	$\tau_{MET} = 0,9$ $D_{ACO} = 1 \text{ kg/h}$	RR Q_{reb}
CD5	Séparer l'acétate d'isopropyle des composés valorisable en limitant les pertes en solvant pour atteindre les puretés requise pour l'acide acétique et en limitant les pertes en acétol pour atteindre le taux de récupération fixé	$R_{ISO} = 9 \text{ kg/h}$ $R_{ACO} = 1130 \text{ kg/h}$	RR Q_{reb}
CD6	Séparer l'acide acétique et l'acétol en atteignant les puretés requises et le taux de récupération de l'acétol fixé	$w_{ACO} = 99\%$ $R = 1134 \text{ kg/h}$	RR Q_{reb}
Pompe	Augmenter la pression du flux pour atteindre la pression opératoire des colonnes d'extraction en aval	$P = 101,3 \text{ kPa}$	W_{POMPES}
Refroidisseurs	Refroidir les flux jusqu'à la température opératoire des colonnes d'extraction	$T = 30^{\circ}\text{C}$	Q_{COOLER}

Tableau VI-7 : Objectifs, spécifications et variables de chacune des opérations unitaires du schéma de procédé 2

Opération unitaire	Objectif	Spécification	Variable
CE1	Extraire l'ensemble des composés organiques de la phase aqueuse, et en particulier de l'acétol	$\tau_{ACO} = 0,90$	\dot{m}_{ISO}
CD1	Séparer les composés valorisables du solvant, et en particulier de l'acide acétique	$R_{ISO} = 9\text{ kg/h}$ $R_{ACO} = 1130\text{ kg/h}$	RR Q_{reb}
CD2	Séparer les légers (propanal et méthanol) du solvant (acétate d'isopropyle) pour la régénération	$\tau_{PRO} = 0,99$ $\tau_{ISO} = 0,99$	RR Q_{reb}
CD3	Séparer / Purifier l'acide acétique en limitant les pertes afin de ne pas altérer la pureté de l'acétol	$w_{ACAC} = 99\%$ $R_{ACAC} = 9\text{ kg/h}$	RR Q_{reb}
CD4	Séparer / Purifier l'acétol en atteignant le taux de récupération fixé	$w_{ACO} = 99\%$ $D = 1134\text{ kg/h}$	RR Q_{reb}
CD5	Séparer / Purifier le furfural en atteignant le taux de récupération fixé	$w_{FUR} = 99\%$ $D = 243\text{ kg/h}$	RR Q_{reb}
DECANT	Séparer l'eau de l'acétate d'isopropyle pour la régénération du solvant	-	-
Pompe	Augmenter la pression du flux pour atteindre la pression opératoire des colonnes de distillation en aval	$P_1 = 101,3\text{ kPa}$ $P_2 = 4,18\text{ kPa}$	W_{POMPES}
Refroidisseurs	Refroidir le flux de recyclage du solvant jusqu'à la température opératoire de la colonne d'extraction	$T = 30^\circ\text{C}$	Q_{COOLER}

VI.2.2. Résultats

Pour les 2 procédés considérés les objectifs de puretés et de taux de récupération des produits ont été atteints. Dans une première partie, les résultats de dimensionnement sont présentés pour chacun des procédés et des modèles envisagés. Dans une seconde partie les résultats économiques sont présentés, et enfin les procédés simulés sont comparés.

VI.2.2.1. Dimensionnement

VI.2.2.1.1. Schéma 1

Le Tableau VI-8 présente les résultats de simulation pour les colonnes d'extraction du schéma 1.

Le Tableau VI-9 présente les résultats de simulations pour les colonnes de distillation du schéma 1. Le Tableau VI-10 présente les résultats des simulations pour les refroidisseurs et les pompes.

Dans tous les tableaux les résultats sont présentés pour le schéma 1A et pour le schéma 1B. Pour rappel, dans le schéma 1A le modèle UNIF-LL est utilisé pour la simulation de la colonne d'extraction CE1 et dans le schéma 1B le modèle NRTL-2 est utilisé de cette colonne. Pour la colonne d'extraction

CE2 le modèle NRTL-2 est utilisé dans les deux cas et pour les colonnes de distillation le modèle NRTL-HOC est utilisé.

L'ensemble de ces résultats est présenté dans les Figures VI-3 et VI-4 sur les schémas de procédé. Pour les colonnes de distillation le nombre d'étage théorique, l'étage d'alimentation, la pression opératoire, le taux de reflux et la puissance du rebouilleur sont présentés. Pour les colonnes d'extraction liquide-liquide le nombre d'étage théorique, la température et la pression opératoire sont présentés. Pour les refroidisseurs la puissance nécessaire est présentée. Pour les pompes, la pression de décharge et la puissance nécessaire sont présentées.

Les débits de chacun des flux sont présentés dans les Tableaux VI-11 et VI-12. Les Figures VI-5 et VI-6 présentent les schémas de procédés de bioraffinage avec les débits et compositions des flux entrants et sortants, ainsi que de certains flux clés des procédés.

Tableau VI-8 : Résultats de simulations pour les colonnes d'extraction du schéma 1 : avec les modèles UNIFAC-LL / NRTL

Opération unitaire	Nombre d'étages	Solvant	Débit total (kg/h)	Débit d'appoint (kg/h)
CE1	10 / 10	Toluène	6 011 / 30 010	124 / 767
CE2	10 / 10	Acétate d'isopropyle	26 002 / 26 999	131 / 141

Tableau VI-9 : Résultats de simulations pour les colonnes de distillation du schéma 1 : avec les modèles UNIFAC-LL / NRTL

Opération unitaire	Nombre d'étages	RR (massique)	Puissance du rebouilleur (MW)	Pression (kPa)
CD1	17 / 40	0,02 / 0,50	0,65 / 1,44	78,6
CD2	12 / 18	2,50 / 3,1	2,33 / 13,2	6,29
CD3	19 / 19	2,18 / 1,94	0,10 / 0,10	4,16
CD4	15 / 15	1,89 / 1,71	1,03 / 1,02	54,2
CD5	12 / 12	0,23 / 0,30	4,11 / 4,63	22,6
CD6	60 / 60	5,37 / 6,09	0,88 / 0,98	17,9

Tableau VI-10 : Résultats de simulations pour les refroidisseurs et les pompes du schéma 1 : avec les modèles UNIFAC-LL / NRTL

Opération unitaire	Puissance nécessaire (kW)
Refroidisseur1	5 / 42
Refroidisseur2	392 / 402
Refroidisseur3	121 / 112
Pompe1	0,51 / 1,57
Pompe2	0,25 / 0,27
Pompe3	1,19 / 1,22

Les résultats des simulations pour les colonnes CE1, CD1 et CD2 dans les schémas 1A et 1B ont une différence significative. Le débit de toluène nécessaire dans la colonne CE1 pour extraire le phénol et le furfural de la biohuile est de 6t/h avec le modèle UNIFAC et de 30t/h avec le modèle NRTL. Les colonnes de distillation CD1 et CD2 qui permettent la régénération du toluène sont par conséquent plus coûteuses dans le schéma 1B (NET et puissance du rebouilleur). Les autres colonnes de distillations ont des résultats similaires étant donnée que les débits entrants et sortants ainsi que les modèles utilisés sont les mêmes. La colonne CD6, utilisée pour la séparation de l'acétol et de l'acide acétique, a un nombre d'étages théoriques important (60 étages). Le diagramme d'ELV de ces deux composés présenté dans le chapitre V montrait que leur séparation serait difficile. Les colonnes de distillation nécessitant le plus de puissance sont les colonnes CD2 et CD5. Ces colonnes sont utilisées pour la régénération des solvants. Le taux de reflux de la colonne CD1 du schéma 1A a été fixé à 0,02 qui a été estimé comme le taux de reflux minimum afin de limiter au maximum les pertes de toluène. Les pompes et refroidisseurs ont des consommations énergétiques négligeables comparées aux colonnes de distillation.

Tableau VI-11 : Bilan matière du schéma de procédé 1A

		Biohuile	Toluène (App.)	Solvant 1	Extrait CE1	Prop.	Résidu CD1	Toluène (Régén.)	Résidu CD2	Furfural	Phénols	Raffinat CE1	Met.	Résidu CD4	Acet. Iso. (App.)	Solvant 2	Eau	Extrait CE2	Acet. Iso. (Régén.)	Résidu CD5	Acide ac.	Acétol
Localisation																						
Depuis				CD2	CE1	CD1	CD1	CD2	CD2	CD3	CD3	CE1	CD4	CD4		CD5	CE2	CE2	CD5	CD5	CD6	CD6
Vers		CE1	CE1	CE1	CD1		CD2	CE1	CD3			CD4		CE2	CE2	CE2		CD5	CE2	CD6		
Conditions																						
Température °C		30,0	30,0	19,6	28,9	48,8	100,2	31,5	100,0	72,5	100,0	24,9	45,0	85,0	30,0	39,6	40,6	35,9	38,3	85,0	69,3	84,9
Pression bar		1,013	1,013	1,013	1,013	0,786	0,786	0,063	0,063	0,042	0,042	1,013	0,542	0,542	1,013	1,013	1,013	1,013	0,226	0,226	0,179	0,179
Débits massiques																						
Eau	kg/hr	4680	0	0	93	93	0	0	0	0	0	4587	279	4308	0	1166	4308	1166	1166	0	0	0
Acet. Iso.	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	131	26002	121	25882	25872	10	10	0
Toluène	kg/hr	0	124	6011	5946	59	5887	5887	0	0	0	64	64	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Acide Ac.	kg/hr	1260	0	255	255	0	255	255	0	0	0	1260	9	1251	0	15	4	1261	15	1247	1237	9
Acétol	kg/hr	1440	0	134	138	0	138	134	4	0	4	1436	1	1435	0	164	303	1297	164	1132	10	1123
Furfural	kg/hr	270	0	8	275	0	275	8	268	241	27	2	1	1	0	0	0	1	0	1	0	1
Gaïacol	kg/hr	270	0	0	270	0	270	0	270	0	270	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Méthanol	kg/hr	180	0	10	20	10	10	10	0	0	0	170	161	8	0	9	8	9	9	0	0	0
Phénol	kg/hr	360	0	0	360	0	360	0	360	2	358	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Propanal	kg/hr	540	0	2	468	466	2	2	0	0	0	74	74	0	0	0	0	0	0	0	0	0
TOTAL	kg/hr	9000	124	6419	7826	629	7197	6295	902	243	659	7593	588	7004	131	27356	4744	29617	27226	2391	1257	1134
Prix	\$/hr	1654	64							115					55		-8				222	11049

Tableau VI-12 : Bilan matière du schéma de procédé 1B

		Biohuile	Toluène (App.)	Solvant 1	Extrait CE1	Prop.	Résidu CD1	Toluène (Régén.)	Résidu CD2	Furfural	Phénols	Raffinat CE1	Met.	Résidu CD4	Acet. Iso. (App.)	Solvant 2	Eau	Extrait CE2	Acet. Iso. (Régén.)	Résidu CD5	Acide ac.	Acétol
Localisation																						
Depuis				CD2	CE1	CD1	CD1	CD2	CD2	CD3	CD3	CE1	CD4	CD4		CD5	CE2	CE2	CD5	CD5	CD6	CD6
Vers		CE1	CE1	CE1	CD1		CD2	CE1	CD3			CD4		CE2	CE2	CE2		CD5	CE2	CD6		
Conditions																						
Température	°C	30,0	30,0	24,9	26,2	54,2	99,7	33,3	98,8	70,8	99,7	24,5	49,4	85,0	30,0	31,1	33,3	20,3	38,4	85,0	69,3	85,0
Pression	bar	1,013	1,013	1,013	1,013	0,786	0,786	0,063	0,063	0,042	0,042	1,013	0,542	0,542	1,013	1,013	1,013	1,013	0,226	0,226	0,179	0,179
Débts massiques																						
Eau	kg/hr	4680	0	0	58	58	0	0	0	0	0	4622	186	4436	0	1087	4436	1087	1087	0	0	0
Acet. Iso.	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	141	26999	132	26867	26858	9	9	0
Toluène	kg/hr	0	767	30010	29977	727	29250	29249	1	1	0	33	33	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Acide Ac.	kg/hr	1260	0	592	594	0	594	592	2	2	0	1257	6	1251	0	11	3	1259	11	1248	1241	7
Acétol	kg/hr	1440	0	300	301	0	300	300	0	0	0	1440	1	1439	0	144	309	1274	144	1130	7	1123
Furfural	kg/hr	270	0	0	270	0	270	0	270	238	32	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Gaïacol	kg/hr	270	0	0	270	0	270	0	270	0	270	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Méthanol	kg/hr	180	0	0	11	11	0	0	0	0	0	169	160	8	0	9	8	9	9	0	0	0
Phénol	kg/hr	360	0	0	355	0	355	0	355	2	354	5	0	5	0	0	0	5	0	5	0	5
Propanal	kg/hr	540	0	93	619	526	93	93	0	0	0	14	14	0	0	0	0	0	0	0	0	0
TOTAL	kg/hr	9000	767	30995	32455	1323	31132	30234	898	243	655	7540	401	7140	141	28250	4889	30501	28109	2392	1258	1134
Prix	\$/hr	1654	394							115					59		-8				223	11049

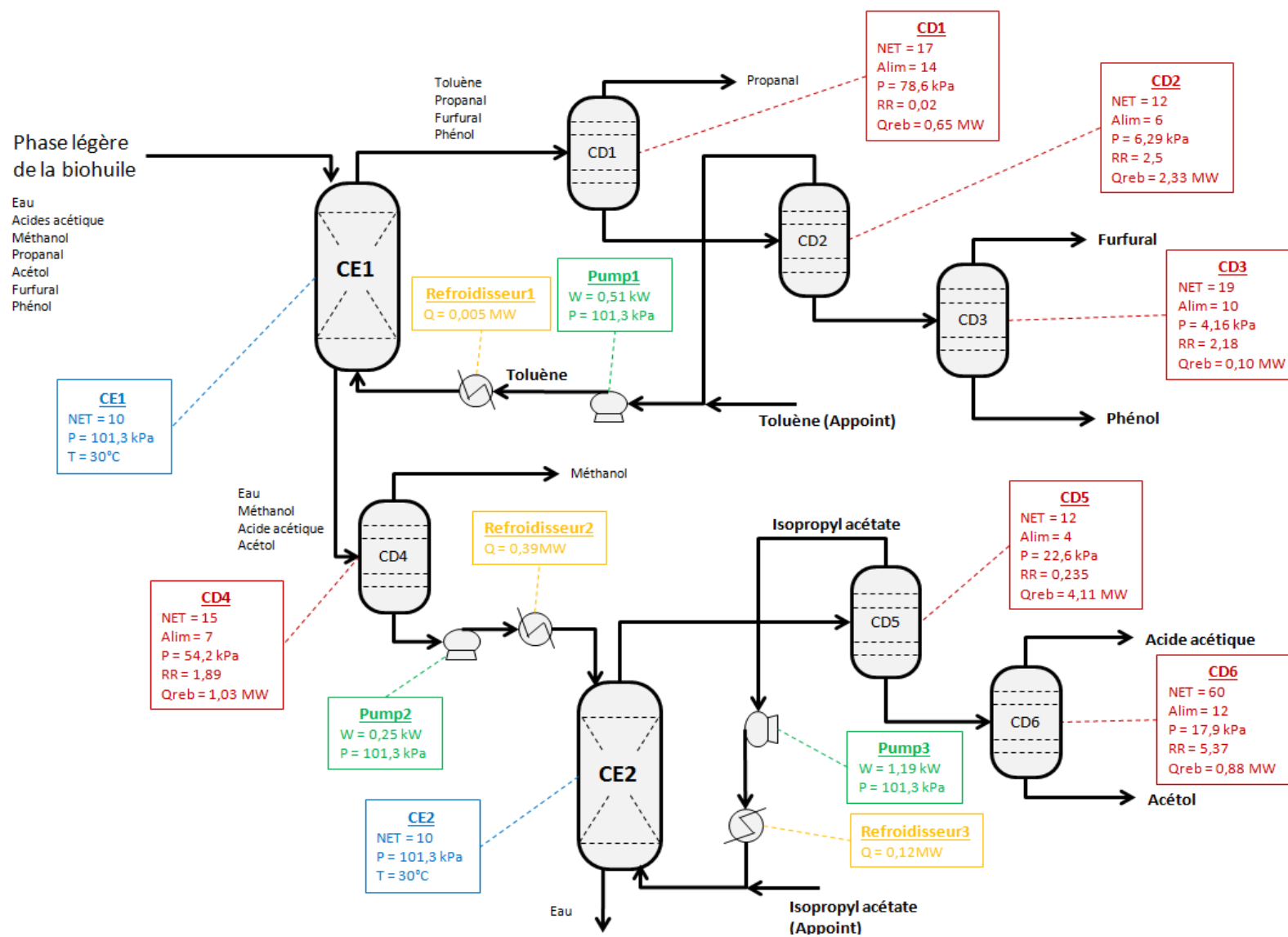


Figure VI-3 : Schéma de procédé de bioraffinage n°1A avec les principaux paramètres des opérations unitaires

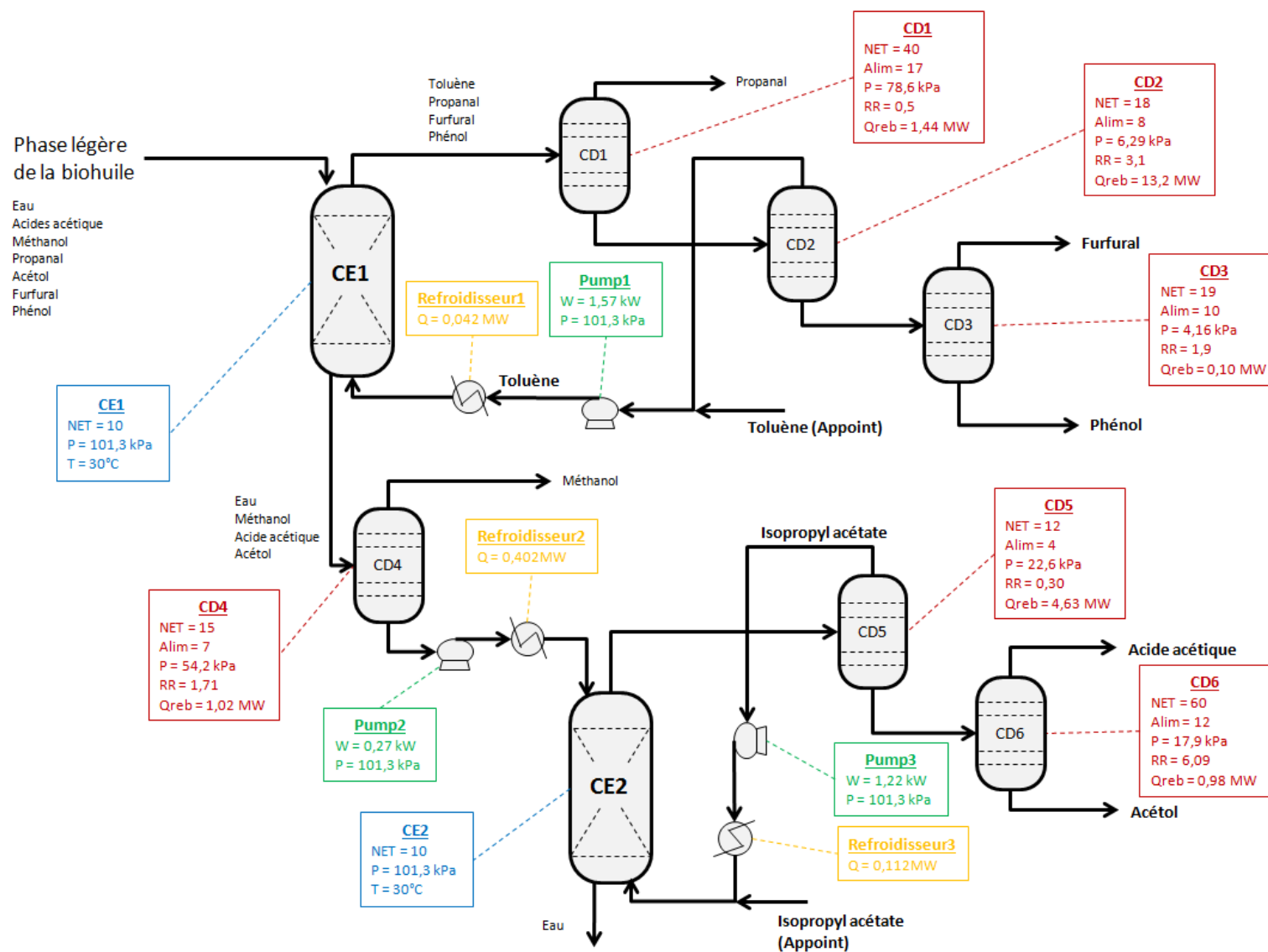


Figure VI-4 : Schéma de procédé de bioraffinage n°1B avec les principaux paramètres des opérations unitaires

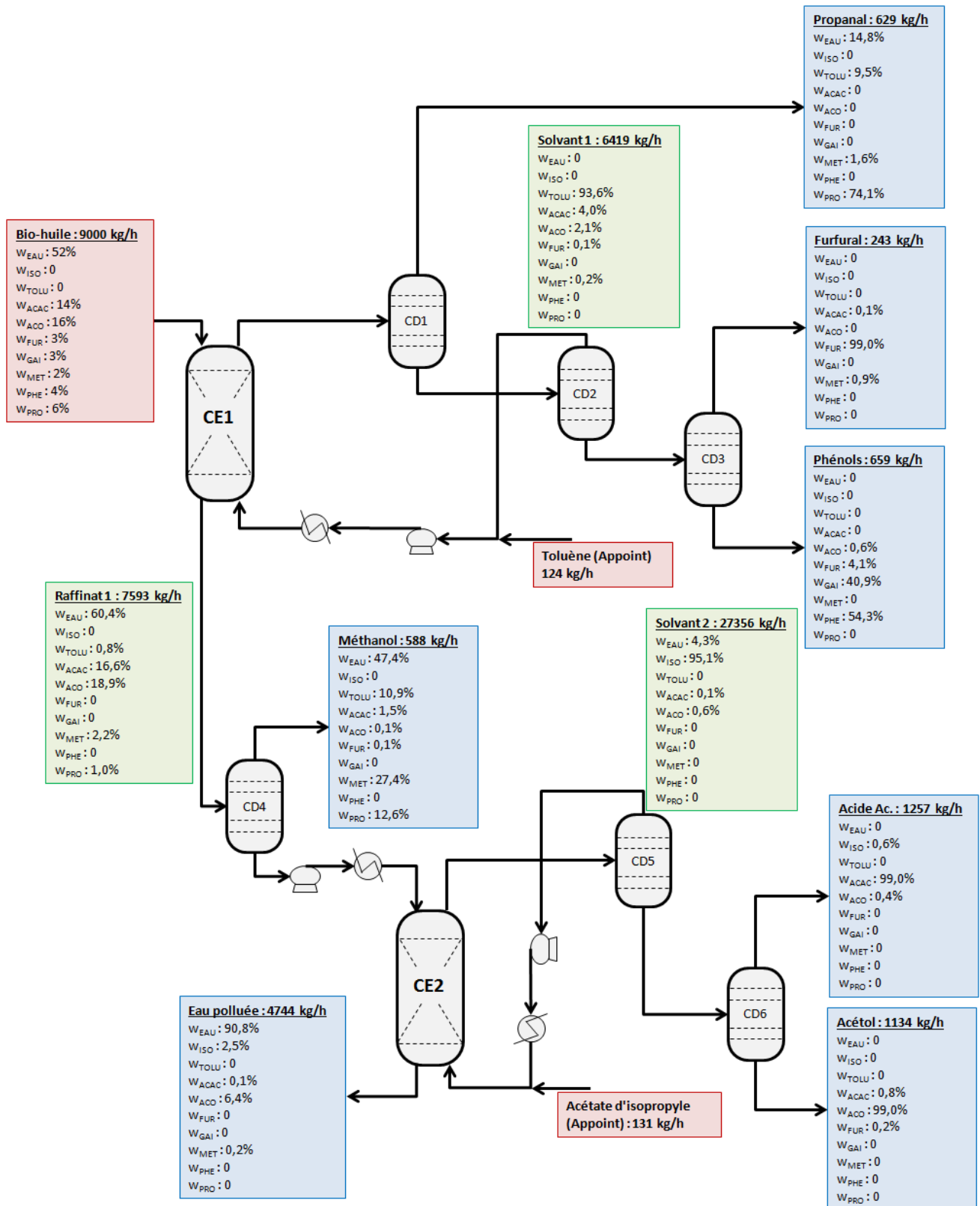


Figure VI-5 : Schéma de procédé de bioraffinage n°1A avec le bilan matière

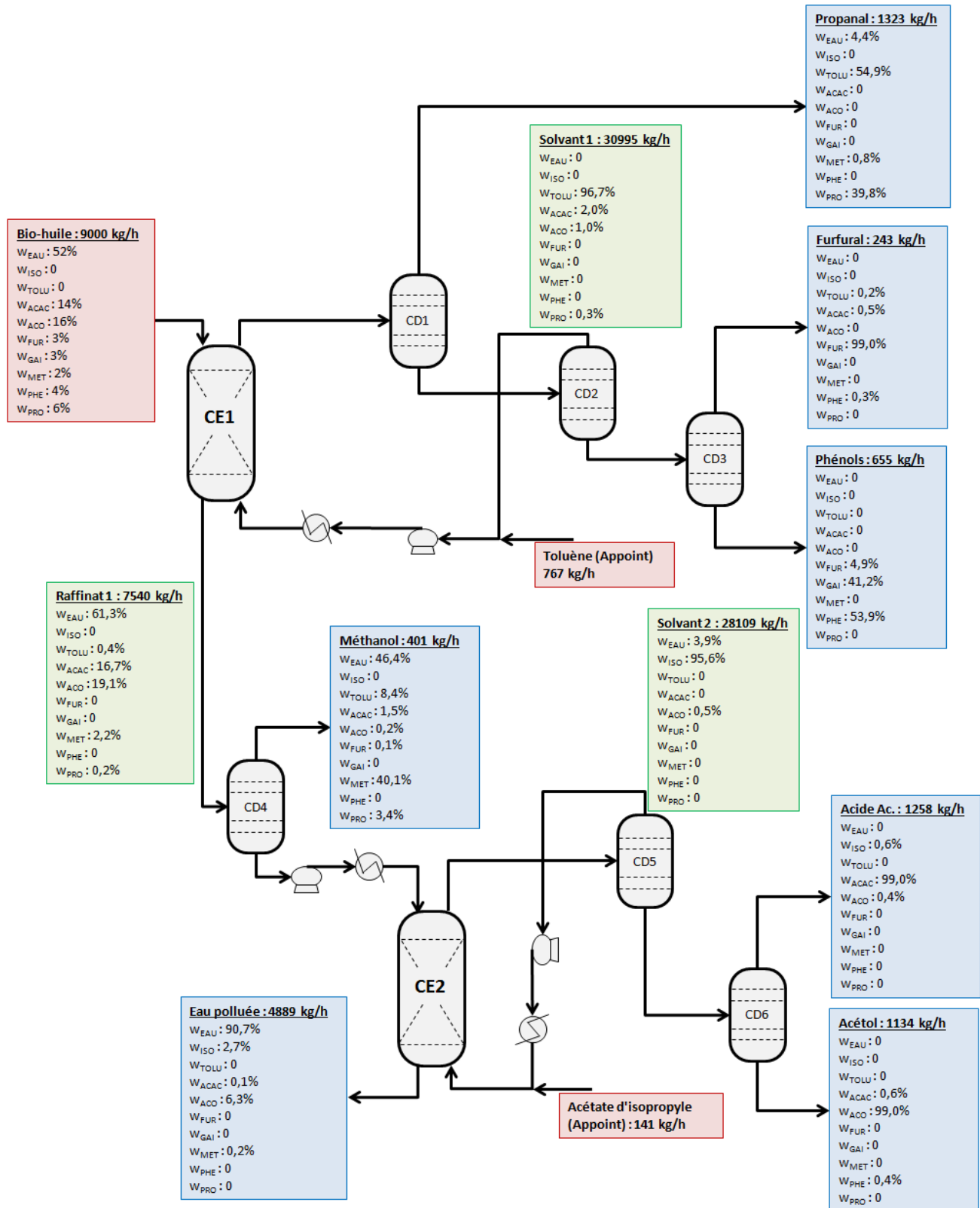


Figure VI-6 : Schéma de procédé de bioraffinage n°1B avec le bilan matière

VI.2.2.1.2. Schéma 2

Le Tableau VI-13 présente les résultats de simulation pour la colonne d'extraction du schéma 2. Le Tableau VI-14 présente les résultats de simulations pour les colonnes de distillation du schéma 2. Le Tableau VI-15 présente les résultats des simulations pour les refroidisseurs et les pompes. L'ensemble de ces résultats est présenté dans la Figure VI-7 sur les schémas de procédé. Pour les colonnes de distillation le nombre d'étages théoriques, l'étage d'alimentation, la pression opératoire, le taux de reflux et la puissance du rebouilleur sont présentés. Pour les colonnes d'extraction liquide-liquide le nombre d'étages théoriques, la température et la pression opératoire sont présentés. Pour les refroidisseurs, la puissance nécessaire est présentée. Pour les pompes, la pression de décharge et la puissance nécessaire sont présentées.

Les débits de chacun des flux sont présentés dans le Tableau VI-16. La Figure VI-8 présente le schéma de procédés de bioraffinage avec les débits et compositions des flux entrants et sortants, ainsi que de certains flux clés des procédés.

Tableau VI-13 : Résultats de simulation pour la colonne d'extraction du schéma 2

Opération unitaire	Nombre d'étages	Solvant	Débit total (kg/h)	Débit d'appoint (kg/h)
CE1	10	Acétate d'isopropyle	23 009	558

Tableau VI-14 : Résultats de simulations pour les colonnes de distillation du schéma 2

Opération unitaire	Nombre d'étages	RR (massique)	Puissance du rebouilleur (MW)	Pression (kPa)
CD1	11	0,34	4,40	19,3
CD2	13	15,0	3,41	101,3
CD3	65	11,9	1,79	12,1
CD4	40	23,8	4,96	3,14
CD5	17	3,28	0,15	4,18

Tableau VI-15 : Résultats de simulations pour les refroidisseurs et les pompes du schéma 2

Opération unitaire	Puissance nécessaire (kW)
Refroidisseur 1	604
Pompe1	1,61
Pompe2	0,0008

Le débit d'acétate d'isopropyle nécessaire pour l'extraction des composés cibles est relativement élevé et similaire à celui du schéma 1. Le débit d'appoint d'acétate d'isopropyle nécessaire est sensiblement plus élevé (556 kg/h, contre 131 et 141 dans les schémas 1A et 1B). Les colonnes de distillation CD3 et CD4 ont des nombres d'étages théoriques élevés (65 et 40 respectivement). Ces colonnes correspondent aux séparations de l'acide acétique, de l'acétol et du furfural. La colonne CD2, utilisée

pour la régénération de l'acétate d'isopropyle, et la colonne CD4, utilisée pour la séparation acétol-furfural, nécessitent des puissances de rebouilleur particulièrement élevées.

Tableau VI-16 : Bilan matière du schéma de procédé 2

		Biohuile	Acét. Iso. (Appoint)	Solvant	Eau polluée1	Extrait CE1	Résidu CD1	Distillat CD1	Eau polluée2	Organics	Légers	Acét. Iso. (Régén.)	Acide Ac.	Résidu CD3	Acétol	Résidu CD4	Furfural	Phénol
Localisation																		
Depuis				CD2	CE1	CE1	CD1	CD1	DECANT	DECANT	CD2	CD2	CD3	CD3	CD4	CD4	CD5	CD5
Vers		CE1	CE1	CE1		CD1	CD3	DECANT		CD2		CE1		CD4		CD5		
Conditions																		
Température °C		30,0	30,0	30,7	29,9	30,0	85,0	33,2	35,0	35,0	59,8	77,4	60,0	84,9	50,5	85,1	72,7	100,1
Pression bar		1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	0,193	0,193	1,013	1,013	1,013	1,013	0,121	0,121	0,031	0,031	0,042	0,042
Débîts massiques																		
Eau	kg/hr	4680	0	437	3867	1250	0	1250	729	521	84	437	0	0	0	0	0	0
Acét. Iso.	kg/hr	0	558	23009	145	22864	10	22854	22	22832	380	22452	10	0	0	0	0	0
Acide Ac.	kg/hr	1260	0	7	2	1265	1257	8	0	7	0	7	1249	8	8	0	0	0
Acétol	kg/hr	1440	0	54	290	1204	1130	74	20	54	0	54	3	1127	1123	5	0	5
Furfural	kg/hr	270	0	0	0	270	270	0	0	0	0	0	0	270	3	267	241	26
Gaïacol	kg/hr	270	0	0	0	270	270	0	0	0	0	0	0	270	0	270	0	270
Méthanol	kg/hr	180	0	98	110	168	0	168	23	145	47	98	0	0	0	0	0	0
Phénol	kg/hr	360	0	0	0	360	360	0	0	0	0	0	0	360	0	360	2	358
Propanal	kg/hr	540	0	240	14	766	0	766	3	763	523	240	0	0	0	0	0	0
TOTAL	kg/hr	9000	558	23845	4428	28416	3297	25119	797	24322	1034	23288	1262	2035	1134	901	243	658
Prix	\$/hr	1654	236		-8				-1				223		11051		115	

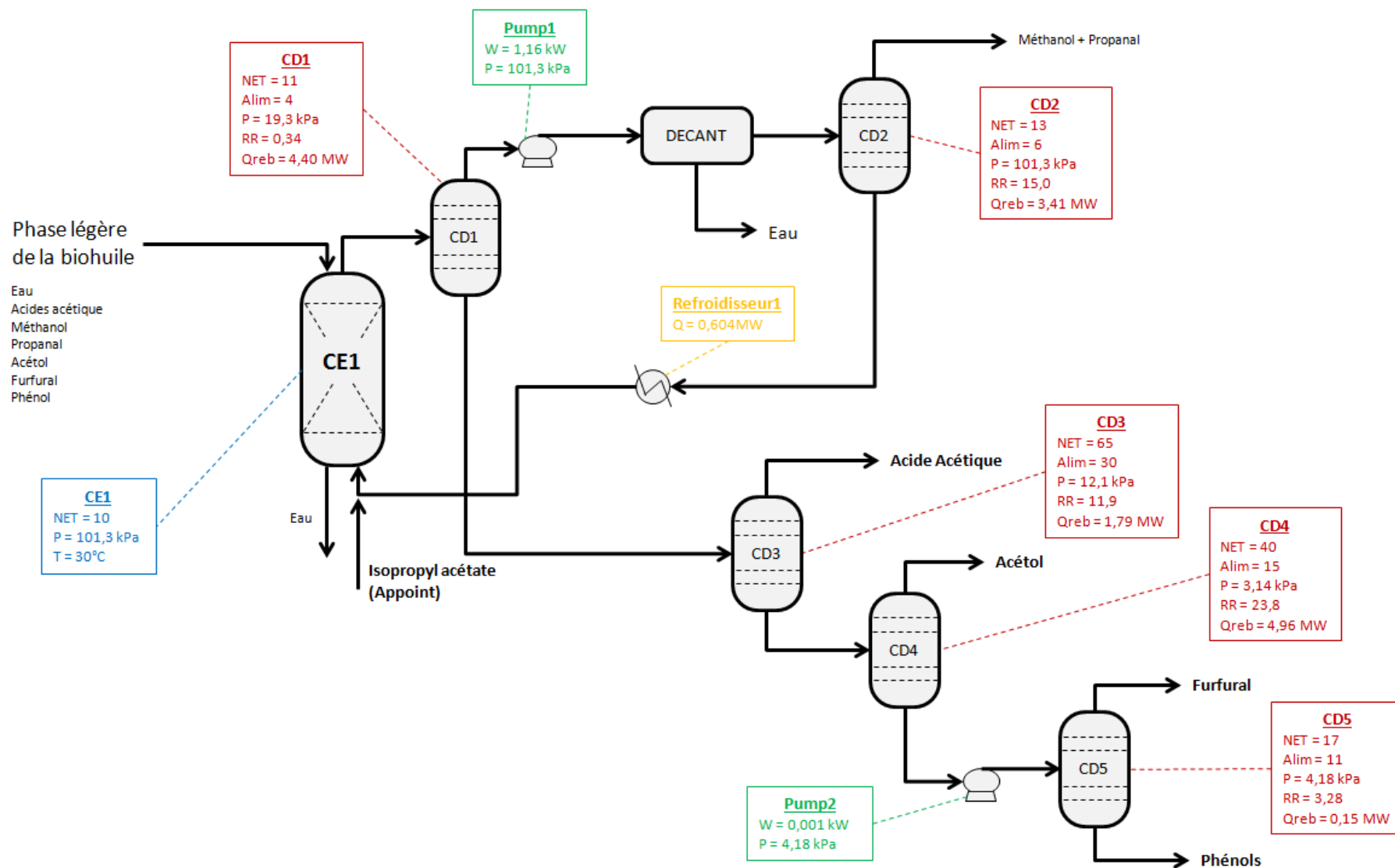


Figure VI-7 : Schéma de procédé de bioraffinage n°2 avec les principaux paramètres des opérations unitaires

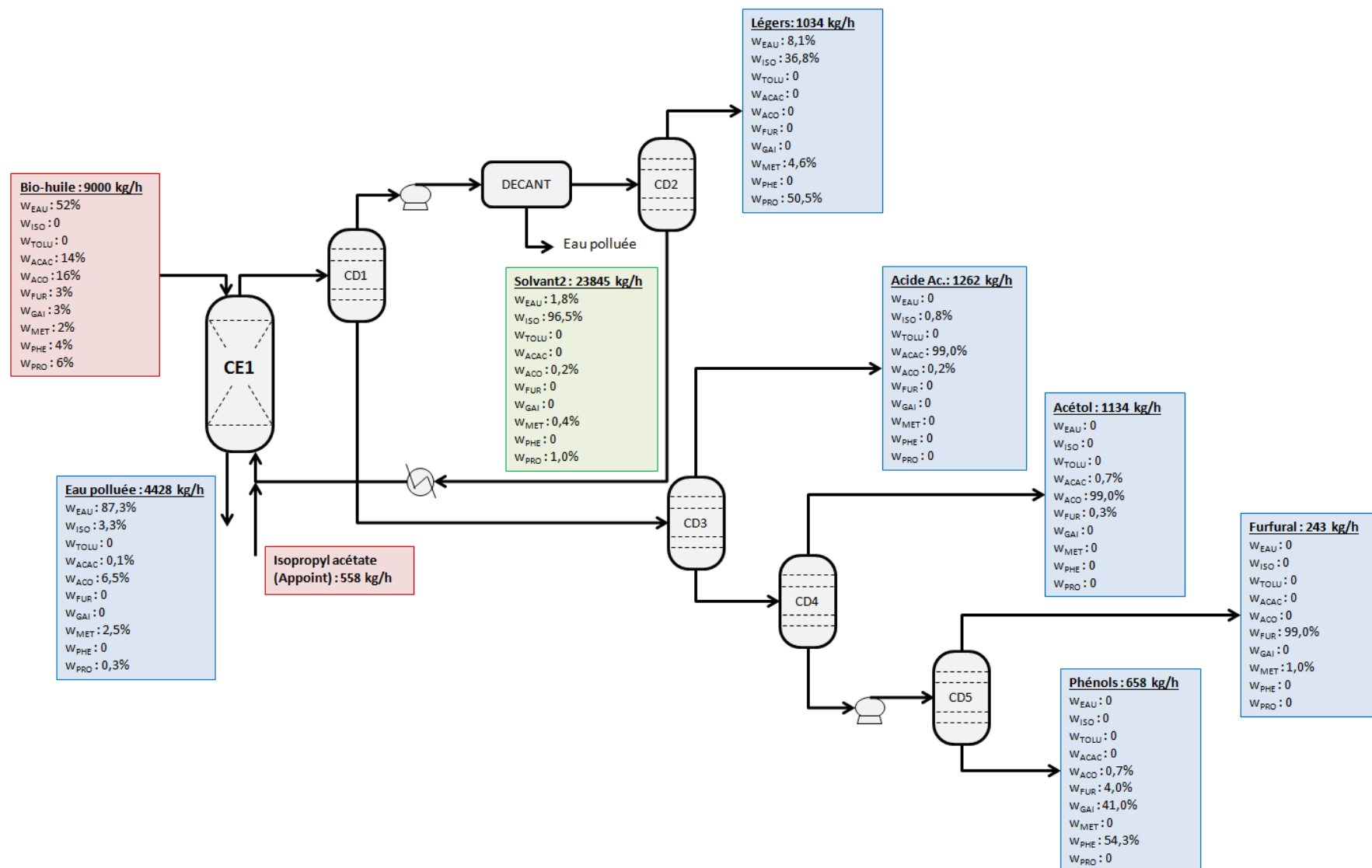


Figure VI-8 : Schéma de procédé de bioraffinage n°2 avec le bilan matière

VI.2.2.2. Evaluation économique

Le Tableau VI-17 ci-dessous présente un résumé des flux de matière et d'énergie entrant et sortant des procédés. Les flux de matière sortant correspondent aux produits valorisés par le procédé de bioraffinage. Ils sont égaux pour les trois procédés car ils font partie des spécifications de dimensionnement des procédés.

Tableau VI-17 : Résumé du bilan matière et du bilan énergétique

	Schéma 1A	Schéma 1B	Schéma 2
Production d'acétol (kg/h)	1134	1134	1134
Production d'acide acétique (kg/h)	1255	1255	1262
Production de furfural (kg/h)	243	243	243
Consommation de biohuile (kg/h)	9000	9000	9000
Consommation de toluène (kg/h)	124	767	-
Consommation d'acétate d'isopropyle (kg/h)	131	141	558
Consommation de chaleur (MW)	9,13	21,4	14,7
Consommation de froid (MW)	-9,45	-21,3	-14,7
Consommation d'électricité (MW)	0,08	0,07	0,08

Les investissements liés aux équipements sont présentés dans le Tableau VI-18 et la Figure VI-9. Les coûts des utilités pour chaque équipement sont présentés dans le Tableau VI-19 et la Figure VI-10. Les coûts de matières premières sont présentés dans le Tableau VI-20 et la Figure VI-11. Le Tableau VI-21 récapitule les évaluations économiques des trois procédés. On constate que les temps de retour sur investissement sont très bas. Ceci est dû d'une part à la surestimation de la capacité des bioraffineries (200 kt/an) qui entraîne un effet d'échelle important, et d'autre part au coût très élevé de l'acétol.

Dans les Figures VI-9 et VI-10, les colonnes de distillations sont regroupées en trois catégories correspondant à leur fonction dans les schémas de procédés : régénération, purification et intermédiaire.

- Dans le schéma 1 : Les colonnes CD2 et CD5 sont des colonnes de régénération de solvants (régénération du toluène et de l'acétate d'isopropyle respectivement). Les colonnes CD3 et CD6 sont des colonnes de purification des produits (furfural, acide acétique et acétol). Les colonnes CD1 et CD4 sont des colonnes de distillation intermédiaires.
- Dans le schéma 2 : La colonne CD1 est utilisée pour la régénération du solvant (acétate d'isopropyle). Les colonnes CD3, CD4 et CD5 sont des colonnes de purification des produits. La colonne CD2 est une colonne de distillation intermédiaire.

Tableau VI-18 : Coût des équipements (en M€)

Equipement	Schéma 1A	Schéma 1B	Schéma 2
CE1	0,22	0,51	-
CE2	0,48	0,48	0,48
CD1	0,49	0,74	1,01
CD2	0,93	2,73	0,72
CD3	0,52	0,52	1,52
CD4	0,52	0,53	2,39
CD5	0,95	0,97	0,55
CD6	1,25	1,38	-
DECANT	-	-	0,14
Pompes	0,10	0,11	0,04
Echangeurs	0,06	0,20	0,08
TOTAL	5,52	8,18	6,93

Tableau VI-19 : Coût des utilités (en M€/an) pour tous les équipements

Equipement	Schéma 1A	Schéma 1B	Schéma 2
CE1	-	-	-
CE2	-	-	-
CD1	0,059	0,222	0,573
CD2	0,317	1,776	0,422
CD3	0,014	0,013	0,235
CD4	0,123	0,175	0,652
CD5	0,539	0,597	0,019
CD6	0,117	0,129	-
Pompes	0,001	0,001	0,001
Echangeurs	0,009	0,023	0,006
TOTAL	1,178	2,936	1,907

Tableau VI-20 : Coût des matières premières en (M€/an)

	Schéma 1A	Schéma 1B	Schéma 2
Biohuile	15,48	15,48	15,48
Toluène	0,60	3,69	-
Acétate d'isopropyle	0,52	0,56	2,21
TOTAL	16,60	19,73	17,69

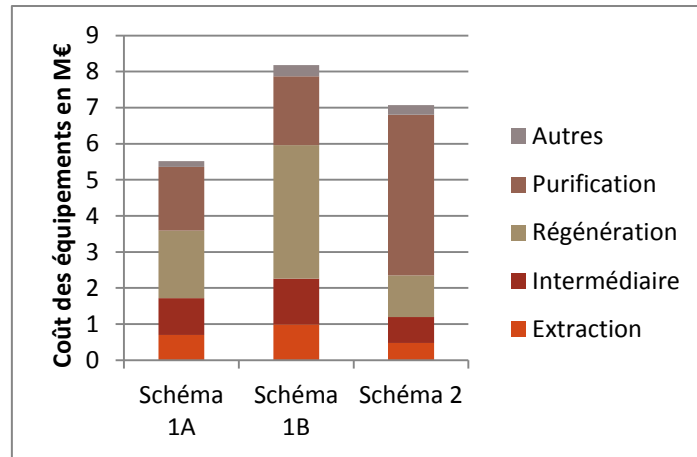


Figure VI-9 : Diagramme représentant les coûts des équipements en fonction de leur fonctionnalité pour les 3 schémas de procédé

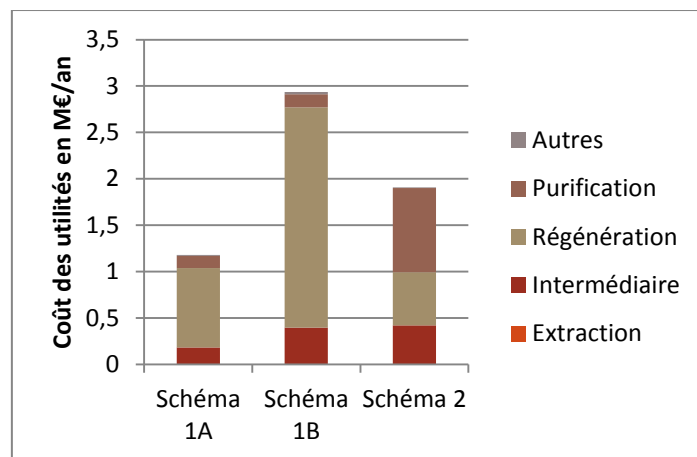


Figure VI-10 : Diagramme représentant les coûts des utilités des équipements en fonction de leur fonctionnalité pour les 3 schémas de procédé

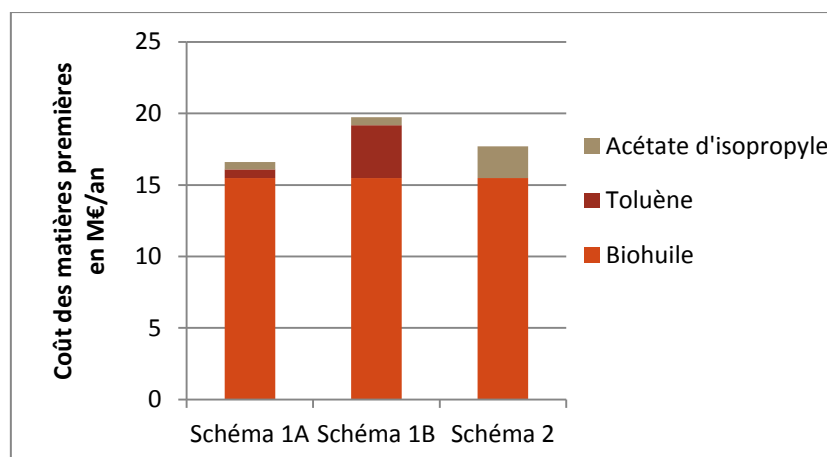


Figure VI-11 : Diagramme représentant les coûts des matières premières pour les 3 schémas de procédé

Tableau VI-21 : Récapitulatif des évaluations économiques des 3 procédés

	Schéma 1A	Schéma 1B	Schéma 2
Coût des équipements (M€)	5,5	8,2	6,9
Investissement total (M€)	16,7	19,3	18,1
Coût des utilités (M€/an)	1,2	2,9	1,9
Coût des matières premières (M€/an)	16,6	19,7	17,7
Coût opératoire total (M€/an)	20,8	25,7	22,6
Revenu annuel (M€/an)	91,0	91,0	91,0
Bénéfices bruts (M€/an)	70,2	65,3	68,4
Bénéfices nets (M€/an)	49,2	45,7	47,9
Temps de retour sur investissement (années)	0,34	0,42	0,38

VI.2.2.3. Influence du modèle utilisé sur les performances du schéma 1

Il est intéressant de noter l'influence importante du modèle thermodynamique utilisé sur le bilan économique du procédé de bioraffinage. Les résultats des schémas 1A et 1B sont très différents. C'est-à-dire que l'utilisation du modèle UNIFAC ou du modèle NRTL pour la colonne d'extraction CE1 a une influence importante sur l'ensemble du procédé.

La quantité de solvant pour extraire 99% du phénol et 99% du furfural (spécification de dimensionnement de la colonne CE1) passe de 6 t/h avec le modèle UNIFAC à 30 t/h avec le modèle NRTL. Cette différence considérable de débit de toluène a des répercussions sur le bilan économique.

Une faible différence de débit d'appoint de toluène est observée et engendre une augmentation du coût des matières premières nécessaires. L'utilisation du modèle NRTL pour la colonne CE1 entraîne également une augmentation significative du coût des équipements. Une légère augmentation du coût de la colonne d'extraction CE1 est observée et une augmentation importante du coût de la colonne de distillation CD2 est observée. Une augmentation significative du coût des utilités pour les colonnes CD1 et CD2 est observée. En effet, les coûts des utilités sont multipliés par un facteur 4 pour la colonne CD1 et par un facteur 6 pour la colonne CD2. Ces colonnes sont utilisées respectivement pour la séparation propanal-toluène et toluène-furfural. L'augmentation du débit de toluène entraîne une augmentation de la chaleur nécessaire aux opérations de séparation impliquant ce composé.

Comme le montre le Tableau VI-21, l'influence du modèle thermodynamique utilisé pour la simulation de la colonne d'extraction CE1 a une influence non négligeable sur l'investissement total et sur le coût opératoire total. Le temps de retour sur investissement est relativement peu impacté par le changement de modèle du fait du montant élevé des revenus et d'un montant des investissements similaire.

Il est important de préciser cette analyse de l'influence de modèle avec une analyse de l'influence des coefficients de partage des composés de la biohuile entre la phase aqueuse et la phase organique. La performance du procédé de bioraffinage est meilleure en utilisant le schéma 1A. La différence entre les résultats obtenus avec l'utilisation des modèles UNIFAC et NRTL pour la colonne CE1 est due aux différences entre les coefficients de partage calculés par ces modèles. Des coefficients de partage

élevés pour le phénol et le furfural et des coefficients de partage faibles pour l'acétol et l'acide acétique améliorent la performance du procédé. Cela permet l'utilisation d'une plus faible quantité de solvant pour le premier fractionnement des huiles de pyrolyse dans le cas UNIFAC. Il serait possible d'entreprendre une étude pour déterminer à partir de quels coefficients de partages des solutés l'utilisation du schéma 1 est plus intéressante par rapport à l'utilisation du schéma 2.

VI.2.2.4. Comparaison des procédés 1 et 2

Comme il a été précisé précédemment, pour comparer les deux schémas de procédés, les résultats obtenus avec l'utilisation du modèle UNIFAC pour la colonne CE1 du schéma 1 seront considérés. Ce choix a été fait car le modèle UNIFAC représente de manière plus précise les données expérimentales des ELL du mélange biohuile+toluène.

Le débit d'appoint d'acétate d'isopropyle est sensiblement plus élevé dans le schéma 2 (558 kg/h), ce qui entraîne une légère augmentation en coûts de matière première.

Les investissements liés aux équipements ainsi que le coût des utilités sont plus élevés dans le schéma 2 que dans le schéma 1A.

On constate que cette augmentation de coût est liée aux colonnes de distillation dédiées à la purification des produits. La colonne CD3 du schéma 1 et la colonne CD5 du schéma 2 sont utilisées pour purifier le furfural et le séparer du phénol. Ces deux colonnes de distillations nécessitent un investissement et des utilités similaires. La colonne CD6 du schéma 1 et la colonne CD3 du schéma 2 sont utilisées pour la séparation acide acétique-acétol. Cette opération nécessite plus d'investissement et d'énergie dans le schéma 2 car le flux entrant contient du furfural et du phénol, qui sont absents dans la colonne du schéma 1. Une étape de purification supplémentaire est nécessaire dans le schéma 2 afin de séparer l'acétol et le furfural. Cette colonne de distillation (CD4) est particulièrement coûteuse (2,39 M€) et nécessite une grande quantité d'énergie (0,625 M€/an).

Le coût des investissements et des utilités liés à la régénération des solvants est plus important dans le schéma 1 que dans le schéma 2. Ceci est dû à la présence de deux solvants dans le schéma 1 et d'un seul dans le schéma 2. Pour les mêmes raisons, les coûts des investissements et des utilités liés aux extractions et aux distillations intermédiaires sont plus élevés dans le schéma 1.

Finalement, les investissements totaux du schéma 2 sont plus élevés que ceux du schéma 1 à cause du coût des colonnes de distillation de purification des composés cibles. Les coûts opératoires totaux du schéma 2 sont plus élevés que ceux du schéma 1 à cause des pertes en acétate d'isopropyle et du coût des utilités liées à la purification des composés cibles. Le temps de retour sur investissement est relativement peu impacté du fait du montant élevé des revenus pour ces deux procédés pour des investissements proches.

Conclusion et perspectives

L'ensemble des résultats obtenus dans les chapitres précédents a été utilisé pour la simulation de deux procédés de raffinage des huiles de pyrolyse. Les deux schémas considérés sont ceux décrits dans le Chapitre III, avec l'utilisation du toluène et de l'acétate d'isopropyle comme solvants. Le mélange représentatif de l'huile de pyrolyse entrant dans le procédé de bioraffinage a été présenté dans le Chapitre II. Les modèles thermodynamiques utilisés pour la simulation ont été développés dans le Chapitre V, et sont fondés sur les mesures expérimentales présentées dans le Chapitre IV. Les modèles thermodynamiques UNIFAC (Liquide-Liquide) et NRTL ont été considérés pour la représentation des ELL du système biohuile+toluène. Finalement, trois procédés ont été comparés : schéma 1A, schéma 1B et schéma 2.

Les simulations ont été effectuées pour une bioraffinerie ayant une capacité annuelle de 200 kt de biomasse. Les prix des produits entrant, des produits sortant et des utilités ont été repris d'un projet réalisé en collaboration avec le CIRAD et le groupe AVRIL. Les autres paramètres économiques ont été déterminés grâce au logiciel Aspen Process Economic Analyzer. Les procédés ont été simulés avec un objectif de taux de récupération de 80% pour l'acétol de 90% pour le furfural et avec une pureté massique des produits de 99%.

Les procédés de bioraffinage considérés ont été simulés avec succès et les objectifs de taux de récupération et de pureté ont été atteints. Les temps de retour sur investissement obtenus pour les 3 procédés sont très bas. Ceci est dû d'une part à la surestimation de la capacité des bioraffineries (200 kt/an) qui entraîne un effet d'échelle important, et d'autre part au coût très élevé de l'acétol. Une différence significative a été observée sur les résultats de simulations des schémas 1A et 1B, au niveau des coûts des équipements et des utilités. Cela met en évidence l'importance du choix des modèles thermodynamiques dans la conception de procédés. Cela confirme également que l'utilisation d'un solvant avec lequel le phénol et le furfural ont un coefficient de partage élevé permet d'avoir de meilleures performances pour le procédé considéré. Les coûts des investissements et des utilités requis par le schéma de procédé 2 sont plus importants que ceux requis par le schéma 1A. Le coût des matières premières est similaire pour ces deux schémas de procédés. Finalement, suite à cette analyse économique préliminaire, le schéma de procédé 1 montre de meilleures performances que le schéma de procédé 2.

Dans les 3 schémas de procédé, l'opération de distillation pour la séparation de l'acétol et de l'acide acétique est particulièrement coûteuse. La séparation aux puretés requises nécessite un nombre d'étages théoriques très important (60), ce qui entraîne des coûts d'investissement élevés. L'utilisation d'autres types d'opération de séparation pourrait permettre de séparer ces deux constituants avec des coûts moins élevés. La distillation extractive ou l'extraction réactive paraissent être de bonnes perspectives pour la séparation de ces deux composés. Une séparation membranaire peut également être envisagée étant donnée que le flux considéré comporte très peu d'impuretés.

Dans le schéma 2, la colonne CD4 est une opération critique car elle a des coûts d'investissement très élevés (2,39 M€). Le rôle de cette colonne est la séparation de l'acétol et du mélange furfural+phénol. Dans les schémas 1A et 1B la séparation de ces constituants est effectuée grâce à la colonne CE1. En fonction des performances du solvant utilisé (coefficients de partage, sélectivités...), cela représente une économie ou un coût supplémentaire.

Les perspectives concernant la simulation de procédés de bioraffinage sont nombreuses. Dans un premier temps, les modèles thermodynamiques devraient être améliorés afin de représenter de manière plus précise les ELL de systèmes complexes et les ELV de systèmes clés (par exemple le système acétol-furfural), comme indiqué en conclusion du Chapitre V. De nouveaux solvants devraient être testés, notamment pour le solvant 1 du schéma de procédé 1. Les mesures expérimentales doivent être améliorées compte tenu des incertitudes obtenues. Cela permettra de mieux déterminer la performance des modèles les uns par rapport aux autres.

Des analyses de sensibilité devraient être menées sur la composition de la biohuile en entrée de procédé, sur le prix du marché des produits, sur la capacité de la bioraffinerie. Cela permettrait d'estimer la fiabilité des procédés proposés et leur adaptabilité à différentes ressources de biomasse. La simulation de l'ensemble de la bioraffinerie pourrait être réalisée, en incluant les étapes de transformation de la biomasse, la condensation étagée et la transformation de la phase lourde de l'huile de pyrolyse en carburant. Cela permettrait de faire une analyse de faisabilité technico-économique plus poussée.

Une intégration énergétique pourrait être menée sur les procédés simulés. Le logiciel Aspen Plus permet de réaliser des économies d'énergies en utilisant la méthode de pincement, qui peut être menée relativement rapidement. Cette intégration énergétique prendrait d'autant plus de sens si elle était réalisée sur la simulation de l'ensemble de la bioraffinerie, comme préconisé ci-dessus.

Le schéma de procédé 1, outre le fait qu'il ait montré de meilleures performances, présente un potentiel particulièrement intéressant pour deux raisons :

- La possibilité d'améliorer la performance du procédé avec l'utilisation de nouveaux solvants.
- La simplification des flux de matière entrant dans les colonnes de distillation : la simulation des procédés a été effectuée sur une biohuile synthétique. Une biohuile réelle contient un nombre important de composés ayant des volatilités différentes dans chacune des familles chimiques du mélange représentatif. Il est donc judicieux d'avoir un premier fractionnement par famille chimique afin d'éviter la présence de composés de différentes familles chimiques ayant des volatilités similaires en entrée des colonnes de distillation. Ainsi, les étapes de purification supplémentaires qui n'ont pas été incluses dans cette étude seront limitées.

Références

- [1] Lydia ORFANOU, “Etude territoriale BIOVALUE 2013.pdf,” 2013.
- [2] Aspen Tech, “Aspen Icarus Reference Guide, version V9, Icarus Evaluation Engine (IEE).” Aspen Technology, Cambridge, MA., 2016.
- [3] H. Renon and J. M. Prausnitz, “Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures,” *AIChE J.*, vol. 14, no. 1, pp. 135–144, Jan. 1968.
- [4] J. G. Hayden and J. P. O’Connell, “A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients,” *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 14, no. 3, pp. 209–216, Jul. 1975.
- [5] W. V. Wilding, R. L Rowley, and J. L Oscarson, “DIPPR (R) Project 801 evaluated process design data,” *Fluid Phase Equilibria*, vol. 150–151, pp. 413–420, Sep. 1998.
- [6] J. Gmehling, J. Li, and M. Schiller, *A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties*, vol. 32. 1993.
- [7] F. W. Winn, “New relative volatility method for distillation calculations.,” *Pet. Refin.*, vol. 37, no. 5, pp. 216–218, 1958.
- [8] A. J. V. Underwood, “Fractional Distillation of Multicomponent Mixtures,” *Ind. Eng. Chem.*, vol. 41, no. 12, pp. 2844–2847, Dec. 1949.
- [9] E. R. Gilliland, “MULTICOMPONENT RECTIFICATION,” *Ind. Eng. Chem.*, vol. 32, no. 8, pp. 1101–1106, Aug. 1940.

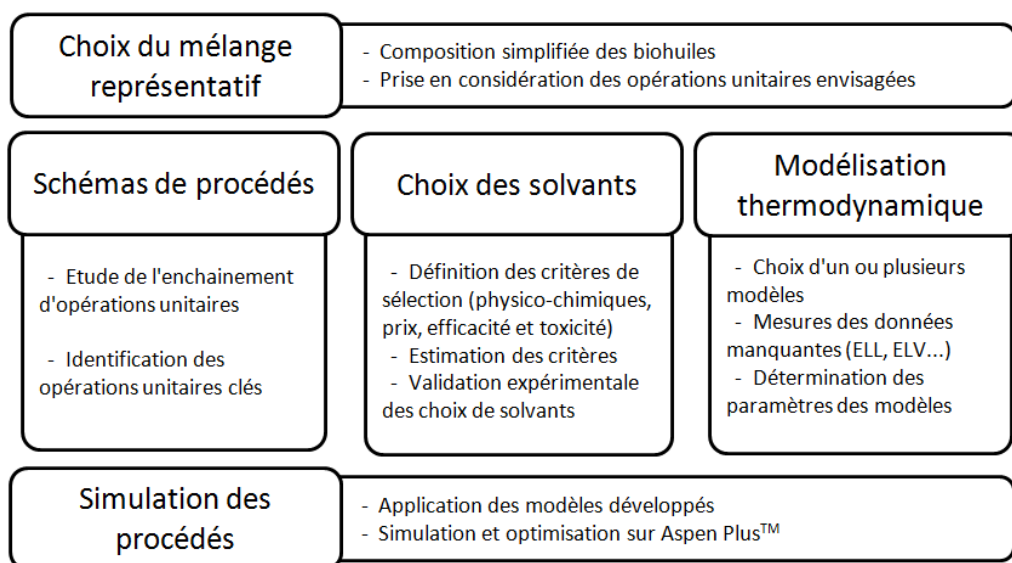
CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Rappel des objectifs de l'étude

La pyrolyse de la biomasse lignocellulosique produit de nombreuses espèces valorisable. L'huile de pyrolyse est un liquide ayant un grand potentiel de valorisation en tant que carburant et en tant que source de produits chimiques. C'est un mélange complexe, instable thermiquement, composé d'eau et de plusieurs centaines de molécules organiques oxygénés. Au cours de cette thèse, le fractionnement de l'huile de pyrolyse pour l'extraction de composés chimiques valorisable a été étudié.

De nombreuses études sur les propriétés et la composition des huiles de pyrolyses sont disponibles dans la littérature. Des études sont également disponibles à propos d'opérations unitaires de fractionnement des huiles de pyrolyse brutes, notamment par condensation étagée ou par ajout de solvants. Cependant la conception de schéma de bioraffinage pour l'extraction de molécules valorisables est rare. Il est donc intéressant d'étudier cet aspect afin de pouvoir valoriser au mieux les composés de la biohuile. La conception de procédés de bioraffinage passe par une étude approfondie des opérations de séparation.

L'objectif général de la thèse est l'étude des huiles de pyrolyse et des procédés de séparation avec une approche thermodynamique, afin de fournir des outils pour la conception de bioraffineries. Le développement d'une méthodologie et l'étude d'une biohuile type ont été menés, afin que ce travail soit extrapolable à des biohuiles réelles. La méthodologie mise en place est détaillée dans la figure ci-dessous.



Dans le cadre de cette étude, l'acide acétique, l'acétol et le furfural ont été retenues comme molécules cibles. Un mélange représentatif de la biohuile a été proposé en regroupant les composés de la biohuile par famille chimique et en considérant ces molécules cibles. Le mélange représentatif contient de l'eau, de l'acide acétique, de l'acétol, du furfural, du gaïacol, du méthanol, du phénol et du propanal. Il est important de rappeler que ce mélange est représentatif de la biohuile dans le cadre d'une extraction par solvant. Si on souhaite modéliser un procédé incluant des étapes de distillation en plus des étapes d'extraction, ce modèle sera alors incomplet. En effet, le mélange représentatif rend bien compte de la variété des familles chimiques présentes dans la biohuile mais pas des volatilités. Il faudra inclure d'autres composés pour que le mélange soit représentatif de la biohuile dans le cadre de procédés de distillation.

Un état de l'art des opérations unitaires de séparation et des procédés de fractionnement de la biohuile a été réalisé. L'extraction liquide-liquide et la distillation ont été retenues pour la conception des schémas de procédé de fractionnement de la biohuile. L'extraction par fluide supercritique présente également un très fort potentiel et c'est une piste à ne pas négliger pour de futures études. Deux schémas de procédés de bioraffinage ont été proposés. Ces deux schémas considèrent comme flux entrant la fraction légère de la biohuile suite à une condensation étagée en sortie du réacteur de pyrolyse :

- Schéma 1 : Première extraction par solvant apolaire pour séparer les phénols, les furanes et les aldéhydes/cétones (solvant 1), puis seconde extraction par solvant polaire pour séparer les autres composés organiques de l'eau (solvant 2). Des distillations sont utilisées pour la régénération des solvants et pour le fractionnement des extraits.
- Schéma 2 : Séparation de l'ensemble des composés organiques de l'eau grâce à un solvant polaire (solvant 2 ou autre), puis séparation des composés par distillation.

Résultats

Dans le Chapitre III, une méthode de sélection de solvant a été développée. Elle repose sur des critères physico-chimiques liés au dimensionnement de procédés, sur des critères de dangerosité, sur des critères économiques et sur des critères d'efficacité. Dans un premier temps, l'ensemble des critères a été défini, puis leurs valeurs ont été estimées avec des données issues de la littérature et des modèles prédictifs. L'estimation des critères d'efficacité des solvants (coefficients de partage, sélectivités et perte en solvant) repose sur des grandeurs thermodynamiques dont le calcul est issu de trois hypothèses : la représentativité des molécules du mélange considéré, les solutés dans les phases aqueuses et organiques présents à dilution infinie, et le calcul des coefficients d'activité par un modèle prédictif. Le modèle UNIFAC modifié (Dortmund) a été retenu pour le calcul des coefficients d'activité suite à une comparaison entre des données calculées avec ce modèle et des données issues de la littérature. Une base de données de 1260 solvants a été traitée avec cette méthode de screening et les solvants ayant le meilleur potentiel ont été présentés. Pour le solvant 1, il s'agit du toluène, du 1-chloropentane, du 2-chlorobutane et de l'éthyl-hexyl-acétate, et pour le solvant 2, il s'agit de la 3-pentanone, de l'acétate d'amyle et de l'acétate d'isopropyle. Un travail expérimental a été effectué afin de mesurer les critères d'efficacité des solvants candidats pour le solvant 2. Suite à ces expériences,

l'isopropyle acétate a été retenu. Le solvant 1 n'a pas pu faire l'objet de la même étude expérimentale et le toluène a été retenu pour des aspects pratiques liés à la suite de l'étude. La méthode de sélection développée est un outil très utile pour la conception de procédés de bioraffinage. De nombreuses améliorations peuvent y être apportées afin de perfectionner cet outil.

Dans le Chapitre IV, les données nécessaires à la simulation des procédés proposés ont été identifiées. Il s'agit des données d'ELL ternaires eau-solutés-solvants pour les extractions liquide-liquide, et des données d'ELV binaires de tous les composés impliqués dans des distillations. Parmi ces données, les systèmes clés ont été identifiés. De nouvelles mesures d'ELL ont été effectuées sur 8 systèmes ternaires à deux températures grâce à une méthode de type statique analytique. Les compositions des deux phases liquides ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse avec un TCD et un FID, préalablement étalonnés. La fiabilité des résultats a été vérifiée grâce à la corrélation d'Othmer-Tobias. De nouvelles mesures d'ELV ont été effectuées sur 4 systèmes binaires et sur l'acétol pur grâce à une méthode de type statique. Le dispositif expérimental mis en place permet la mesure de la température de bulles de mélanges binaires de compositions connues à des pressions fixées.

Dans le Chapitre V, l'ensemble des données mesurées dans le Chapitre IV et des données de la littérature ont été utilisées pour la modélisation des équilibres de phases des systèmes biohuile+solvant.

Pour les ELL, les paramètres binaires d'interaction des modèles UNIQUAC et NRTL ont été régressés sur des données expérimentales de systèmes binaires et de systèmes ternaires. Les deux modèles représentent de manière satisfaisante les données expérimentales d'ELL considérées, et présentent une amélioration significative par rapport au modèle prédictif UNIFAC modifié (Dortmund). Le modèle NRTL représente de manière sensiblement plus précise les données d'ELL que le modèle UNIQUAC. Une évaluation des modèles NRTL et UNIQUAC a été réalisée en comparant des données expérimentales de coefficients de partage de mélange biohuile synthétique+solvants avec des valeurs calculées par les modèles. Cette évaluation donne un résultat satisfaisant pour le mélange biohuile+acétate d'isopropyle, mais les écarts entre les valeurs mesurées et calculées pour le système biohuile+toluène sont élevées. Les modèles NRTL et UNIQUAC ne prennent pas en considération les interactions soluté-soluté, ce qui nuit à leur précision quant aux calculs des ELL de systèmes multi constituants. De nouvelles mesures sont à réaliser afin d'une part de réduire les incertitudes des mesures sur les coefficients de partage et d'autre part pour améliorer la précision des modèles NRTL et UNIQUAC pour le calcul d'ELL de systèmes complexes.

Pour les ELV, les paramètres binaires d'interaction du modèle NRTL ont été régressés sur des données expérimentales de systèmes binaires. Les modèles NRTL-HOC représentent de manière satisfaisante les données expérimentales d'ELV des systèmes binaires considérés. L'utilisation du modèle NRTL présente une amélioration significative par rapport à l'utilisation du modèle prédictif UNIFAC modifié (Dortmund), notamment pour le système acétol-acide acétique. Les modèles UNIF-HOC prédisent un azéotrope alors que les données expérimentales montrent qu'il n'y en a pas. Les modèles NRTL-HOC ne calculent pas d'azéotrope et les valeurs calculées sont proches des données expérimentales. L'évaluation du modèle NRTL combiné avec le modèle de Hayden O'Connell a été réalisée en comparant des données expérimentales de la littérature avec des valeurs calculées par ces modèles. Ces valeurs concernent les ELV de systèmes ternaires et les enthalpies de systèmes binaires. Les

différences obtenues entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées sont relativement faibles, et l'évaluation de ces modèles est satisfaisante.

Dans le Chapitre VI, l'ensemble des résultats obtenus dans les chapitres précédents a été utilisé pour la simulation des deux procédés de bioraffinage de la biohuile. Les deux schémas considérés sont ceux décrits dans le Chapitre III, avec l'utilisation du toluène et de l'acétate d'isopropyle comme solvants. Le mélange représentatif de l'huile de pyrolyse entrant dans le procédé de bioraffinage est celui présenté dans le Chapitre II. Les modèles thermodynamiques utilisés pour la simulation ont été développés dans le Chapitre V, et sont fondés sur les mesures expérimentales présentées dans le Chapitre IV. Les modèles thermodynamiques UNIFAC-LL et NRTL ont été considérés pour la représentation des ELL du système biohuile+toluène. Finalement, trois procédés ont été comparés : schéma 1A, schéma 1B, et schéma 2.

Les simulations ont été effectuées pour une bioraffinerie ayant une capacité annuelle de 200 kt de biomasse. Les prix des produits entrants, des produits sortants et des utilités ont été repris d'un projet réalisé en collaboration avec le CIRAD et le groupe AVRIL. Les autres paramètres économiques ont été déterminés grâce au logiciel Aspen Process Economic Analyzer. Les procédés ont été simulés avec un objectif de taux de récupération de 80% pour l'acétol et de 90% pour le furfural, et ce avec une pureté massique des produits de 99%. Les CAPEX et OPEX nécessaires afin de satisfaire ces spécifications pour les différents schémas de procédé ont été comparés.

Les procédés de bioraffinage considérés ont été simulés avec succès et les objectifs de taux de récupération et de pureté ont été atteints. Une différence significative a été observée sur les résultats de simulations des schémas 1A et 1B, au niveau des coûts des équipements et des utilités. Cela met en évidence l'importance du choix des modèles thermodynamiques dans la conception de procédés. Cela confirme également que l'utilisation d'un solvant avec lequel le phénol et le furfural ont un coefficient de partage élevé permet d'avoir de meilleures performances pour le procédé considéré. Les coûts des investissements et des utilités requis par le schéma de procédé 2 sont plus importants que ceux requis par le schéma 1A. Le coût des matières premières est similaire pour ces deux schémas de procédés. Finalement, suite à cette analyse économique préliminaire, le schéma de procédé 1 montre de meilleures performances que le schéma de procédé 2.

Principaux apports de l'étude

- Développement d'une méthode de screening de solvant :
 - Définition des critères de sélection (physicochimique, dangerosité, efficacité, économique),
 - Création d'une base de données,
 - Estimation des critères d'efficacité avec le modèle prédictif UNIFAC modifié (Dortmund),
 - Mesures expérimentales des critères d'efficacité sur une biohuile synthétique,
 - Vérification de l'approche par des mesures expérimentales sur des biohuiles réelles.
- Mesures de nouvelles données d'ELL et d'ELV de systèmes contenant des composés de la biohuile et des solvants.

- Modélisation thermodynamique : Modélisation des ELL et des ELV au sein des systèmes biohuile+solvant. Une amélioration significative a été apportée comparé aux modèles prédictifs, notamment pour les ELL biohuile-acétate d'isopropyle et pour les ELV acide acétique-acétol.
- Etude comparative de 2 schémas de procédés de bioraffinage (faisabilité technique et estimation de rentabilité).

Perspectives

Les perspectives de ce travail de thèse sont nombreuses. De nombreux sujets ont été abordés lors du développement de la méthodologie d'étude de la conception de procédé de fractionnement des huiles de pyrolyse. Il est nécessaire d'approfondir certains aspects de l'étude afin de la compléter. Les perspectives sont présentées par rapport à leur ordre de priorité. Elles concernent principalement l'amélioration de la méthode de sélection de solvant et la modélisation des équilibres de phases des systèmes biohuile+solvant.

La dernière étape de la méthode de screening de solvants doit être mise en place. Elle concerne la validation des solvants sélectionnés avec des mesures expérimentales des critères d'efficacité sur une biohuile réelle. Un protocole expérimental identique à celui mis en place avec la biohuile synthétique doit être utilisé. La méthode d'analyse des compositions des phases aqueuses et organiques par GC-MS doit être adaptée. Une campagne de mesures expérimentales a été entamée au mois de Juillet 2018 et doit se poursuivre.

Les données expérimentales de coefficients de partage des composés de la biohuile réelle seront également utilisées afin de vérifier la cohérence du mélange représentatif. Le mélange représentatif a été synthétisé afin de prévoir le comportement de la biohuile lors d'opérations d'extraction liquide-liquide. Les données de coefficients de partage obtenues sur la biohuile synthétique et sur la biohuile réelle pourront être comparées.

La méthode de screening de solvant a vocation à être complétée et améliorée. Plusieurs aspects sont à envisager :

- Automatisation : Le développement d'un code informatique pourrait permettre le calcul des critères d'efficacité de manière automatique en entrant les composés du mélange représentatif et les solvants à tester. Cela permettrait de pouvoir traiter rapidement un grand nombre de solvants. Une fonction objectif considérant l'ensemble des critères de sélection pourrait également être créée afin d'aider la décision finale du solvant à utiliser.
- Ajout de critères : Les critères environnementaux n'ont pas été suffisamment considérés dans la méthode de sélection de solvants. Un critère prenant en considération le cycle de vie des solvants permettrait de favoriser les solvants non polluants et biosourcés. Cette amélioration paraît nécessaire à la cohérence du développement de bioraffinerie, dont l'un des objectifs est

la réduction de l'empreinte écologique des activités humaines. Cela fait également partie des 12 principes de la chimie verte.

- Ajout de nouveaux types de solvants : L'élargissement de la base de données de solvants pourrait permettre de sélectionner des solvants plus adaptés aux schémas de bioraffinage considérés, et éventuellement de développer de nouveaux procédés de bioraffinage. Les liquides ioniques, les solvants eutectiques profonds et d'autres solvants biosourcés devraient notamment être considérés.

De nouveaux schémas de procédés de bioraffinage doivent être proposés. L'utilisation d'autres solvants peut permettre un fractionnement différent des familles chimiques des huiles de pyrolyses. L'utilisation d'extraction par CO₂ supercritique doit être étudiée en particulier. Certaines études présentent des mesures expérimentales de coefficients de partage sur des huiles de pyrolyse brutes avec du CO₂ supercritique. Ces résultats montrent un fort potentiel. Des mesures doivent être réalisées sur la même biohuile brute que celle utilisée dans cette étude avec du CO₂ supercritique et des co-solvants. Ces études permettront de sélectionner les co-solvants les plus prometteurs en fonction des coefficients de partage obtenus. Afin de concevoir des procédés de bioraffinage utilisant ce type de séparation, la modélisation des équilibres de phases sera nécessaire. De nouvelles mesures d'équilibres sur des systèmes binaires et ternaires devraient être réalisées afin de pouvoir régresser les paramètres de modèles thermodynamiques.

Concernant les modèles thermodynamiques développés lors de cette thèse, nous avons vu que les modèles NRTL et UNIQUAC pour la représentation des ELL avaient des limites. Ces modèles, avec les paramètres régressés sur des mesures expérimentales, représentent de manière précise les ELL des systèmes binaires et ternaires. Cependant, les valeurs de coefficients de partage calculées par ces modèles ont des différences significatives avec les valeurs expérimentales pour des systèmes complexes de type biohuile synthétique + solvant. Les modèles NRTL et UNIQUAC, tels qu'ils ont été utilisés, ne prennent pas en considération les interactions soluté-soluté, ce qui nuit à leur précision quant aux calculs des ELL de systèmes multi-constituants. De nouvelles mesures sont à réaliser afin d'une part de réduire les incertitudes des données expérimentales sur les coefficients de partage, et d'autre part d'améliorer la précision des modèles NRTL et UNIQUAC pour le calcul d'ELL de systèmes complexes. Les nouvelles mesures d'ELL à réaliser concernent les systèmes biohuile synthétique + solvant, ainsi que des systèmes quaternaires de type eau-solvant-soluté-soluté.

Concernant les ELV, il serait intéressant d'avoir des informations supplémentaires sur le système binaire acétol-acide acétique. C'est un système binaire particulièrement important car ce sont deux composés cibles ayant des volatilités similaires. La courbe de rosée calculée par les modèles NRTL-HOC est très proche de la courbe de bulle. Cela implique une séparation difficile par distillation. Des données supplémentaires sur la courbe de rosée de ce système binaire permettraient de calculer avec plus de précision le nombre d'étage théoriques et l'énergie nécessaire à la séparation de ces deux constituants. De nouvelles données d'ELV sur les systèmes binaires acétol-furfural et phénol-furfural seraient également intéressantes. Ces systèmes ont été identifiés comme systèmes clés mais n'ont pas pu faire l'objet d'une étude expérimentale par manque de temps.

Concernant le mélange représentatif, il peut être amélioré afin d'estimer de manière plus juste le comportement de la biohuile. Le regroupement des composés par famille chimique qui a été choisi est

cohérent pour la représentation de la biohuile dans le cadre d'opération d'extractions liquide-liquide. Cependant, de mélange n'est pas cohérent pour la représentation de la biohuile dans le cadre d'opérations de distillation. L'ajout de composés constituant un panel des volatilités présentes dans chacune des familles chimiques considérées permettrait d'améliorer considérablement la représentativité du mélange. L'inconvénient d'un tel mélange est alors le nombre important de composés. Cela implique d'avoir des modèles thermodynamiques considérant l'ensemble de ces composés, et par conséquent, d'avoir accès à de nombreuses données expérimentales supplémentaires.

Concernant les simulations de procédés, des analyses de sensibilité devraient être menées sur la composition de la biohuile entrante, sur le prix du marché des produits, sur la capacité de la bioraffinerie. Ceci permettrait d'estimer la fiabilité des procédés proposés et leur adaptabilité à différentes ressources de biomasse. La simulation de l'ensemble de la bioraffinerie pourrait être réalisée, en incluant les étapes de transformation de la biomasse, la condensation étagée et la transformation de la phase lourde de l'huile de pyrolyse en carburant. Ceci permettrait de faire une analyse de faisabilité technico-économique plus poussée.

Une intégration énergétique pourrait être menée sur les procédés simulés. Le logiciel Aspen Plus permet de réaliser des économies d'énergies en utilisant la méthode de pincement, qui peut être faite relativement rapidement. Cette intégration énergétique prendrait d'autant plus de sens si elle était réalisée sur la simulation de l'ensemble de la bioraffinerie, comme préconisé ci-dessus.

Le schéma de procédé 1, outre le fait qu'il ait montré de meilleures performances, présente un potentiel particulièrement intéressant pour 2 raisons :

- La possibilité de d'améliorer la performance du procédé avec l'utilisation de nouveaux solvants.
- La simplification des flux de matière entrant dans les colonnes de distillation : la simulation des procédés a été effectuée sur une biohuile synthétique. Une biohuile réelle contient un nombre important de composés ayant des volatilités différentes dans chacune des familles chimiques du mélange représentatif. Il est donc judicieux d'avoir un premier fractionnement par famille chimique afin d'éviter la présence de composés de différentes famille chimique ayant des volatilités similaires en entrée des colonnes de distillation. Ainsi, les étapes de purification supplémentaires qui n'ont pas été incluses dans cette étude seront limitées.

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

Collaborations :

Mise en place d'un partenariat avec le CIRAD et le Groupe AVRIL pour travailler sur la conception de procédés de bioraffineries. Recrutement d'un stagiaire en master2 pour 6 mois.

Article (Annexe L) :

C. Stephan, M. Dicko, P. Stringari, and C. Coquelet, "Liquid-liquid equilibria of water + solutes (acetic acid/ acetol/furfural/guaiacol/methanol/phenol/propanal) + solvents (isopropyl acetate/toluene) ternary systems for pyrolysis oil fractionation," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 468, pp. 49–57, Jul. 2018.

Présentations orales :

- Congrès de la SFGP (Juil. 2017, Nancy, France): « Etude des équilibres de phases pour l'optimisation des procédés de séparation de l'huile de pyrolyse »
- GPE congress (Juin 2018, Toulouse, France): « Comparison of two pyrolysis oil fractionation process schemes for second generation biorefinery optimization »
- GdR Thermobio (Sept. 2018, Lyon, France): « Etude des équilibres de phases et des procédés de fractionnement de l'huile de pyrolyse »
- 4th Iberoamerican congress on biorefineries: "An approach to simulate liquid-liquid extraction from pyrolysis bio-oil in process simulation software. Liquid-liquid equilibria of synthetic and pyrolysis bio-oil for biorefineries."

Activités d'enseignement :

- Supervision de 2 stagiaires (3 mois et 6 mois)
- MOOC : Support des étudiants et modérateur du forum du MOOC « Problèmes énergétiques globaux »
- Supervision d'un projet étudiant sur la méthanisation pendant 3 semaines.

ANNEXES

Annexe A : Résumé étendu



RESUME ETENDU

De la thèse de doctorat intitulée

**« Etude des équilibres de phases pour l'optimisation des bioraffineries de
2^{ème} génération »**

Par :

Charlie Stephan

Supervisée par :

Dr. Paolo Stringari, MINES ParisTech

Dr. Moussa Dicko, Université Paris 13

Pr. Christophe Coquelet, MINES ParisTech

MINES ParisTech
Centre de Thermodynamique des Procédés (CTP)
35, rue Saint Honoré, 77300 Fontainebleau

INTRODUCTION

La dépendance de nos sociétés modernes aux ressources fossiles, et plus particulièrement au pétrole, est une cause majeure des problématiques environnementales et politiques actuelles. Il est de plus en plus reconnu que les ressources de biomasses ont le potentiel de remplacer une partie importante des ressources fossiles comme matière première pour les productions industrielles d'énergie et de produits chimiques[1]. On appelle bioraffinerie un enchainement de procédés permettant de convertir la biomasse en divers produits, traditionnellement issus de ressources fossiles, et ayant différentes applications industrielles : carburant, énergie, produits chimiques (pour l'agroalimentaire la cosmétique, la pharmacie, la plasturgie...), matériaux [2]... Les bioraffineries répondent donc à la fois à des problématiques de changement climatique, d'indépendance énergétique et de développement rural. Le défi principal du développement de bioraffineries semble être la production efficace, durable et rentable de biocarburants, en considérant que la coproduction de matériaux et de produits chimique peut constituer un avantage économique et environnemental [3].

Une distinction peut être faite entre les biocarburants de première génération et de deuxième génération. Les biocarburants sont dits de première génération lorsqu'ils sont produits avec une fraction mineure de la plante (sucre ou amidon pour le bioéthanol, et huiles végétales pour le biodiesel). Ils sont déjà disponibles sur le marché depuis une vingtaine d'années [4]. La production industrielle de biocarburants de deuxième génération est encore en cours de développement. Leur principale différence avec les biocarburants conventionnels, qui est également leur principal atout, est qu'ils sont produits avec l'intégralité de plantes dédiées, de résidus agricoles, forestiers ou autres biomasses lignocellulosiques.

La dégradation de la biomasse lignocellulosique peut se faire par différents procédés biochimiques (hydrolyse, fermentation, méthanisation) ou thermochimiques (pyrolyse, gazéification, torréfaction), qui mènent à différents types de produits valorisables (éthanol, hydrocarbures, furfural, sucres, biogaz, hydrogène...). Le traitement thermique de la biomasse lignocellulosique par pyrolyse produit, par condensation, de nombreuses espèces chimiques valorisables. L'huile de pyrolyse (ou biohuile) est un liquide composé majoritairement d'eau, de composés organiques oxygénés et de lignine pyrolytique, et qui a vocation à être fractionné et transformé afin de produire à la fois du carburant et des molécules biosourcées valorisables. Ce type de bioraffinerie a l'avantage de pouvoir produire des composés chimiques diversifiés. Le travail de thèse vise à développer une méthodologie pour le dimensionnement de procédés de fractionnement de l'huile de pyrolyse afin de séparer des composés biosourcés valorisables.

1. PROBLEMATIQUE ET METHODOLOGIE

Plusieurs verrous sont à lever afin de pouvoir envisager la création d'une bioraffinerie à l'échelle industrielle. L'un des verrous principaux est la compréhension de systèmes complexes afin de pouvoir valoriser au mieux la biomasse lignocellulosique en énergie et en matière. Une étude approfondie sur les aspects thermodynamiques des biohuiles et sur la conception de procédés d'extraction de molécules cibles présente un intérêt pour le développement du bioraffinage. La Figure 1 reprend le schéma général d'une bioraffinerie utilisant la pyrolyse comme procédé de dégradation de la biomasse, avec la mise en évidence de la partie sur laquelle l'étude a porté.

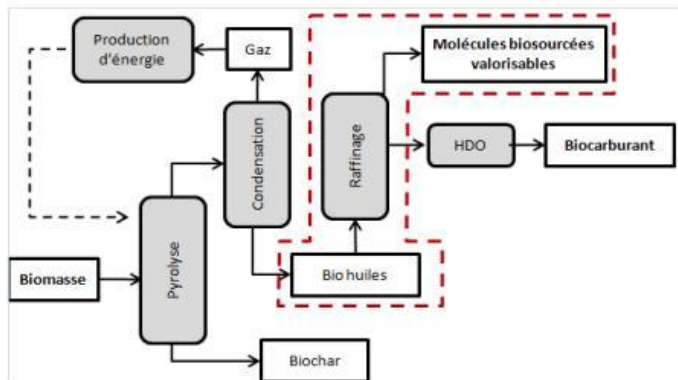


Figure 1 : Présentation du cadre de l'étude sur le schéma type d'une bioraffinerie de deuxième génération

Le dimensionnement de toute unité de séparation nécessite une connaissance des caractéristiques physico-chimiques des mélanges ainsi que leur modélisation thermodynamique quantitative[5]. Cette thèse a pour ambition de fournir les outils de base pour la conception et pour l'étude de la faisabilité technico-économique de bioraffineries.

Les objectifs scientifiques sont les suivants :

- Développer un modèle d'étude du système biohuile
- Identifier des solvants d'extraction en fonction des molécules valorisables considérées
- Développer un package thermodynamique pour l'étude du système biohuile + solvants (équilibres liquide-liquide et liquide-vapeur).
- Proposer des nouveaux schémas de séparation et les simuler sous un logiciel de simulation des procédés (Aspen Plus™)

N'ayant aujourd'hui pas accès à des données sur des compositions d'huile de pyrolyse industrielle, l'idée est d'effectuer un travail sur un mélange « modèle » tout en développant une méthodologie que l'on pourra ultérieurement extrapoler à des compositions réelles. La méthodologie du travail effectué est résumée par la Figure 2.

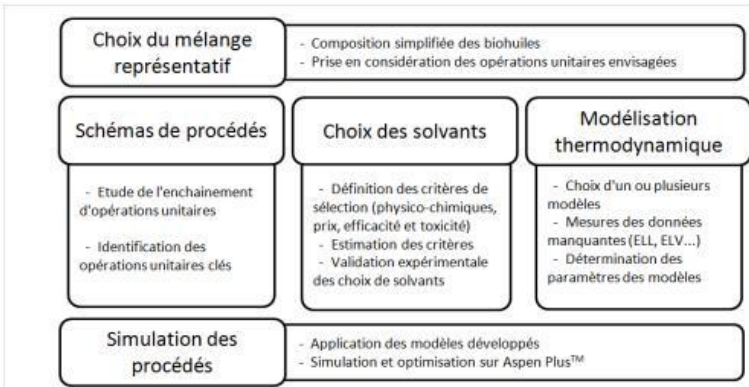


Figure 2 : Méthodologie du travail de thèse

2. MELANGE REPRESENTATIF DE LA BIOHUILE

L'huile de pyrolyse est un mélange de centaines de composés oxygénés, acide, visqueux et instable chimiquement et thermiquement, ce qui rend son étude particulièrement complexe[6]–[8] Afin d'étudier le comportement de l'huile de pyrolyse, notamment au niveau des équilibres de phases, et compte tenu de sa complexité, elle a été considérée comme un mélange possédant un représentant par famille chimique présente. Le mélange représentatif contient le composé majoritaire de chaque famille chimique et doit également contenir les molécules cibles considérées. Les molécules cibles ont été choisies selon leurs disponibilités dans la biohuile et leurs prix sur le marché qui ont été estimés grâce à une étude de marché réalisée par le groupe Avril. La Figure 3 et le Tableau 1 représentent la composition de la biohuile par famille chimique et la composition du mélange représentatif considéré pour la suite de l'étude. Les molécules cibles considérées sont en caractère gras dans le Tableau 1.

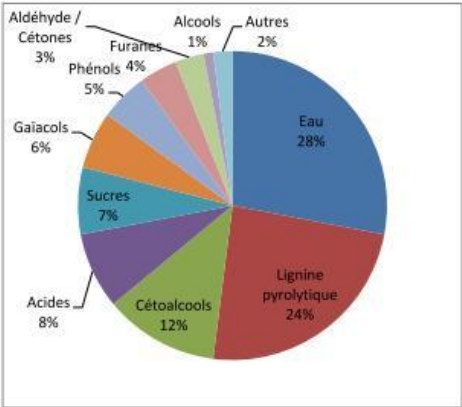


Figure 3 : Composition de la biohuile par familles chimiques

Tableau 1 : Composition du mélange représentatif de la biohuile

Composés	Proportion massique
Eau	42%
Acide Acétique	12%
Acétol	18%
Propanal	5%
Gaïacol	9%
Phénol	9%
Furfural	3%
Méthanol	2%

3. SCHEMAS DE PROCEDES DE BIORAFFINAGE

Le procédé d'extraction des composés cibles est un enchainement d'opérations unitaires de séparation. Afin de construire le schéma de séparation, il est nécessaire de considérer à la fois les règles heuristiques de génie des procédés, ainsi que les contraintes imposées par les caractéristiques de l'huile de pyrolyse (réactivité, viscosité...)[9]–[12]. Deux schémas de procédé ont été envisagés et sont représentés dans les Figures 4 et 5.

- Schéma 1 : Première extraction par solvant pour séparer sélectivement les phénols, les furanes et les aldéhydes/cétones (solvant 1 : apolaire), puis seconde extraction par solvant pour séparer les autres composés organiques de l'eau (solvant 2 : polaire). Des distillations sont utilisées pour la régénération des solvants et pour le fractionnement des extraits.
- Schéma 2 : Séparation de l'ensemble des composés organiques de l'eau grâce à un solvant (solvant 2), puis séparation des composés par distillation.

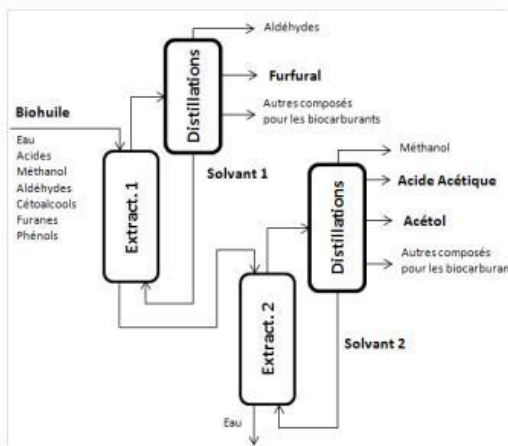


Figure 4 : Schéma du procédé 1

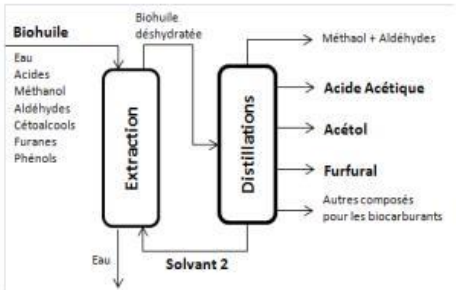


Figure 5 : Schéma du procédé 2

4. SELECTION DES SOLVANTS

La sélection d'un solvant d'extraction repose sur plusieurs critères[9], [13]. Certaines propriétés physico-chimiques (hydro solubilité, viscosité, tension superficielle, température d'ébullition) sont primordiales pour le dimensionnement du procédé. Ensuite, un compromis doit être trouvé entre les trois types de critères suivants :

- Procédés : L'efficacité du solvant pour l'extraction des molécules cibles (les coefficients de partage, les sélectivités, les pertes en solvants et les volatilités relatives),
- Hygiène, Sécurité, Environnement (HSE) : La toxicité afin de réduire l'impact du procédé sur l'environnement et sur la santé,
- Economique : Le prix du solvant.

La Figure 6 représente les critères ayant été pris en considération pour la sélection de solvants

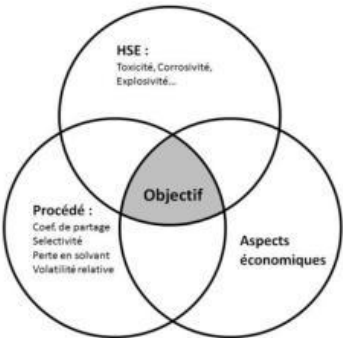


Figure 6 : Critères de sélection de solvants

Une base de données a été créée grâce au logiciel HSPiP [14] et 154 solvants sur 1260 répondant aux critères physico-chimiques ont été étudiés. Un système de notation a été développé pour l'évaluation de la toxicité des molécules et une première estimation des prix a été faite en considérant le prix de vente des produits sur la plateforme Sigma Aldrich afin de pouvoir comparer les solvants considérés. Les critères d'efficacité doivent être déterminés expérimentalement. Ce travail pour une telle quantité de solvants est très long et coûteux et une estimation de ces critères a été faite en faisant l'hypothèse d'une dilution infinie des solutés dans la phase organique et dans la phase aqueuse, comme le montrent les équations 1 à 4.

$$K_i = \frac{w_i^{org}}{w_i^{aq}} = \frac{x_i^{org}}{x_i^{aq}} \cdot \frac{MW_{aq}}{MW_{org}} = \frac{\gamma_i^{aq}}{\gamma_i^{org}} \cdot \frac{MW_{aq}}{MW_{org}} \approx \frac{\gamma_i^{\infty aq}}{\gamma_i^{\infty org}} \cdot \frac{MW_{aq}}{MW_{org}} \quad (Eq. 1)$$

Coefficient de partage :

$$\beta_{i/eau} = \frac{K_i}{K_{eau}} \quad (Eq. 2)$$

Sélectivité (extraction liquide-liquide) :

$$Sl = w_{solv}^{aq} = x_{solv}^{aq} \cdot \frac{MW_{solv}}{MW_{eau}} \approx \frac{1}{\gamma_{solv}^{\infty aq}} \cdot \frac{MW_{solv}}{MW_{eau}} \quad (Eq. 3)$$

Perte en solvant :

$$\alpha_{i/s} = \frac{y_i/x_i}{y_s/x_s} = \frac{\gamma_i/P_i^{sat} \cdot \varphi_i}{\gamma_s/P_s^{sat} \cdot \varphi_s} \approx \gamma_i^{\infty} \frac{P_s^{sat}}{P_i^{sat}} \quad (Eq. 4)$$

Volatilité relative (distillation) :

Où K_i est le coefficient de partage massique, $\beta_{i/eau}$ est la sélectivité du composé i par rapport à l'eau, Sl est la perte en solvant, $\alpha_{i/s}$ est la volatilité relative du composé i et du solvant, w_i^{org} et w_i^{aq} sont les fractions massiques du composé i dans la phase organique et dans la phase aqueuse, x_i^{org} et x_i^{aq} sont les fractions molaires du composé i dans la phase organique et dans la phase aqueuse, MW_{aq} , MW_{org} , MW_{eau} et MW_{solv} sont respectivement les masses molaires de la phase aqueuse, de la phase organique, de l'eau et du solvant, γ_i^{aq} et γ_i^{org} sont les coefficients d'activité du composé i dans la phase aqueuse et dans la phase organique, P_i^{sat} et P_s^{sat} sont les pressions de vapeur saturante du composé i et du solvant, φ_i et φ_s sont les coefficients de fugacité du composé i et du solvant.

Les coefficients d'activité à dilution infinie ont été estimés avec le modèle de solution prédictif UNIFAC Modifié (Dortmund) [15]. Sept solvants ont été sélectionnés et les critères d'efficacité ont été mesurés expérimentalement par une méthode statique analytique (résultats dans les Tableaux 2 et 3). Le protocole expérimental est le suivant. Le mélange représentatif de la biohuile a été introduit avec les différents solvants dans la cellule d'équilibre liquide-liquide à pression atmosphérique comprenant deux piquages pour le prélèvement des phases aqueuses et organiques. Les mélanges biohuile + solvants ont été réalisés dans les proportions massiques 1:1, ils ont été agités puis décantés. Les phases aqueuses et organiques ont été prélevées et leurs compositions ont été mesurées par GC-MS.

Suite à l'analyse des résultats les solvants sélectionnés sont le toluène pour le solvant 1 et l'isopropyl acetate pour le solvant 2. Les Figure 7 et 8 présentent les dispositifs expérimentaux (cellule d'équilibre et dispositif d'analyse).

Tableau 2 : Sélection des meilleurs solvants pour le solvant 1

Nom	T ébullition (°C)	Solubilité (mg/L)	Toxicité	Prix (€/L)	Perte en solvant	K_i acétol	$\beta_{\text{acétol/eau}}$
Isopropyl Acetate	89	29000	1,5	40	0,027	0,074	5,8
Isopropyl Ether	69	8800	2,5	190	0,001	0,050	3,0
Amyl Acetate	149	1730	3	75	0,001	0,118	8,8
Diethyl Ketone	102	47000	1	55	0,021	0,164	6,0

Tableau 3 : Sélection des meilleurs solvants pour le solvant 2

Nom	T ébullition (°C)	Solubilité (mg/L)	Toxicité	Prix (€/L)	Perte en solvant	K_i acide acétique	$\beta_{\text{propanal/acide acétique}}$
Methyl Cyclopentane	72	42	2,5	200	0,008	0,05	27,2
Dichloromethane	40	13000	2,5	81	0,025	0,3	5,8
Toluène	109	526	3	68	0,001	0,1	14,4

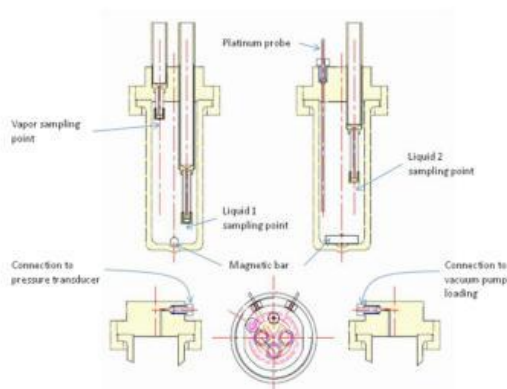


Figure 7 : Cellule d'équilibres liquide-liquide



Figure 8 : Photographie du GC-MS utilisé

L'estimation des critères d'efficacité est basée sur 3 hypothèses :

- Le comportement des composés d'une famille chimique est identique à celui du composé représentant cette famille dans le mélange choisi,
- Les composés de la biohuile sont suffisamment dilués pour pouvoir considérer une dilution infinie pour le calcul des critères d'efficacité,
- Les coefficients d'activité sont calculés avec le modèle prédictif UNIFAC modifié (Dortmund).

La quantification de l'erreur engendrée par chacune de ces hypothèses pour le calcul des critères d'efficacité de 4 solvants retenus (amyl acétate, isopropyl acétate, 3-pentanone et toluène) est en cours de réalisation. Les coefficients de partage des composés ont été mesurés sur des biohuiles réelles ainsi que sur le mélange représentatif. Les coefficients d'activité à dilution infinie ont été calculés à partir de données expérimentales et estimés par le modèle prédictif UNIFAC modifié (Dortmund). Les

critères d'efficacité obtenus pourront être comparés et une incertitude pourra être attribuée à cette méthode de sélection de solvant.

La prise en considération de l'analyse de cycle de vie du procédé d'extraction lors de la sélection du solvant est également une perspective intéressante. Cela permettrait notamment de privilégier des solvants biosourcés, dont la production pourrait éventuellement être intégrée à une bioraffinerie.

5. MODELISATION THERMODYNAMIQUE DES EQUILIBRES DE PHASES

Afin de pouvoir simuler les procédés de séparation des huiles de pyrolyse il est nécessaire d'avoir des modèles thermodynamiques représentant de manière exacte les phénomènes mis en jeu dans les opérations unitaires considérées. Pour les opérations d'extraction par solvants les équilibres liquide-liquide (ELL) doivent être représentés le plus précisément possible. Pour les opérations de distillation les équilibres liquide-vapeur (ELV) ainsi que les enthalpies doivent être représentés le plus précisément possible.

5.1. Etat de l'art

Une approche gamma-phi est utilisée car elle est adaptée aux conditions de pressions et de températures et aux composés considérés. Pour le calcul des coefficients d'activités des composés en phases liquides les modèles d'énergie d'excès de Gibbs NRTL[16] et UNIQUAC[17] sont considérés car ils sont adaptés à la modélisation d'équilibres liquide-liquide. Pour les calculs des coefficients de fugacités des composés en phase vapeur le modèle de prédiction du second coefficient du viriel défini par Hayden O'connell (HOC) [18] a été considéré car il permet de prendre en considération la dimérisation des composés, et notamment des acides carboxyliques, en phase vapeur.

Les paramètres d'interaction binaire des modèles NRTL et UNIQUAC ont été régressés sur des données disponibles dans la littérature et des données mesurées dans le contexte de cette thèse. L'ensemble des données utilisées est présenté dans les Tableaux 4 et 5.

Tableau 4 : Données d'équilibres liquide-liquide disponibles dans la littérature en vert (ok) et mesurées dans le contexte de cette thèse en rouge (X)

	Eau-Toluène-	Eau-Isopropyl acétate-
Acétol	X	X
Acide acétique	ok	ok
Furfural	ok	X
Méthanol	ok	X
Phénol	ok	ok
Propanal	X	X

Tableau 5 : Données d'équilibre liquide-vapeur disponibles dans la littérature en vert (ok) et mesurées dans le contexte de cette thèse en rouge (X)

	Acétol	Acide acétique	Furfural	Gaïacol	Méthanol	Phénol	Propanal	Toluène	Isopropyl acétate
Acide acétique	X								
Furfural		ok							
Gaïacol									
Méthanol		ok	ok	ok					
Phénol			X	ok	ok				
Propanal			ok						
Toluène		ok			ok	ok			
Isopropyl acétate	X	ok			ok		X		
Eau	X	ok	ok		ok	ok	ok	ok	ok

5.2. Travail expérimental

Afin de compléter les données expérimentales manquantes, des mesures ont été réalisées pendant cette thèse.

Les mesures d'ELL ont été réalisées avec une méthode statique-analytique dans la cellule présentée précédemment en Figure 6 à pression atmosphérique. Les composés des systèmes ternaires sont insérés dans des quantités appropriées de manière à ce que l'interface entre les deux phases liquide se situe entre les deux piquages. Le mélange est agité puis décanté, et des échantillons des phases aqueuse et organique sont prélevés. Les compositions des phases sont mesurées par chromatographie en phase gazeuse. Les détecteurs TCD et FID ont été étalonnés par injections de quantités connues des composés purs et les incertitudes sur les mesures de composition ont été calculées.

Les mesures d'ELV ont été réalisées avec une méthode statique de mesure de point de bulle d'un mélange de composition connue à une pression fixée. Le dispositif expérimental mis en place a été inspiré des travaux de Cesari et al. [19] et est présenté en Figure 8. Les composés des systèmes binaires sont introduits dans des proportions voulues dans la cellule double enveloppe, la pression est fixée grâce à la pompe à vide et à un système de vannes, le circuit de réfrigération du condenseur puis le chauffage de la cellule sont mis en route. Un palier de température est observé lorsque la température du point de bulle du mélange à la pression fixée est atteinte. La sonde de température et le capteur de pression ont été étalonnés et les incertitudes ont été calculées sur la pression, la température et la composition molaire de la phase liquide.

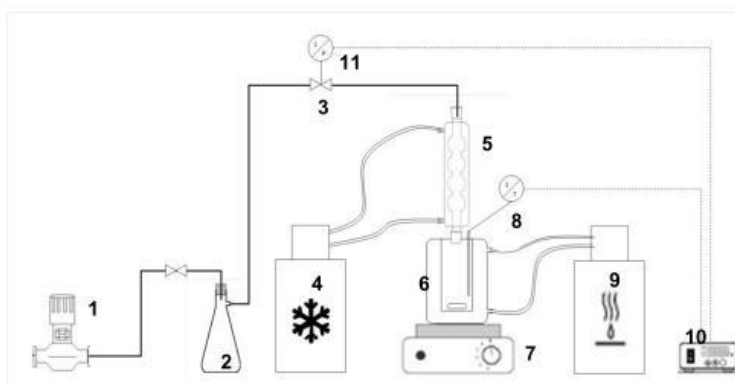


Figure 9 : Schéma du dispositif expérimental de mesure d'ELV : 1. Pompe à vide ; 2. Tampon de pression ; 3. Vanne de réglage de la pression ; 4. Bain de refroidissement (éthanol) ; 5. Condenseur à boules ; 6. Cellule double enveloppe ; 7. Agitateur magnétique ; 8. Sonde de température ; 9. Bain de chauffage (huile silicone) ; 10. Transmetteur de données ; 11. Capteur de pression.

Les Tableaux 6 et 7 présentent les systèmes et les gammes de pressions et températures sur lesquels les mesures expérimentales ont été réalisées pour les ELL et les ELV.

Tableau 6: Systèmes et températures sur lesquels ont été réalisé des mesures d'ELL

Systèmes	Température (K)
Eau + Isopropyl acétate + Acétol	298, 323
Eau + Isopropyl acétate + Furfural	298, 323
Eau + Isopropyl acétate + Gaïacol	298, 323
Eau + Isopropyl acétate + Méthanol	298, 323
Eau + Isopropyl acétate + Phénol	323
Eau + Isopropyl acétate + Propanal	298, 313
Eau + Toluène + Acétol	298, 323
Eau + Toluène + Propanal	298, 313

Tableau 7: Systèmes et pressions sur lesquels ont été réalisé des mesures d'ELV

Systèmes	Pression (bar)
Acétol + Eau	0,05 ; 0,2 ; 0,5 ; 1
Acétol + Acide acétique	0,05 ; 0,2 ; 0,5 ; 1
Acétol + Isopropyl acétate	0,1 ; 0,2 ; 0,5 ; 1
Propanal + Isopropyl acétate	0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1
Phénol + Furfural	0,02 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,2

5.3. Modélisation

Pour les ELL deux fonctions objectifs ont été utilisées pour la régression des paramètres binaires d'interaction du modèle NRTL, en fonction du type de systèmes considéré. Pour les systèmes binaires avec une miscibilité partielle les paramètres du modèle ont été régressés sur les données d'ELL binaires. La fonction « objectif » utilisée est présentée dans l'équation 5.

$$OF_1 = \sum_{k=1}^{NP} \sum_i^2 \left(\frac{x_{k,i,calc}^{org} - x_{k,i,exp}^{org}}{\sigma_{k,i,exp}} \right)^2 \quad (Eq. 5)$$

Pour les systèmes binaires complètement miscibles, les paramètres du modèle ont été régressés sur les données d'ELL ternaires de type eau-solvant-soluté. La fonction « objectif » utilisée est présentée dans l'équation 6.

$$OF_2 = \sum_{k=1}^{NP} \sum_{i=1}^{NC} \left[\left(\frac{x_{k,i,calc}^{org} - x_{k,i,exp}^{org}}{\sigma_{k,i,exp}} \right)^2 + \left(\frac{x_{k,i,calc}^{aq} - x_{k,i,exp}^{aq}}{\sigma_{k,i,exp}} \right)^2 + \left(\frac{K_{k,solute,calc} - K_{k,solute,exp}}{\sigma_{Ksolute,k,exp}} \right)^2 \right] \quad (Eq. 6)$$

Où $x_{k,i,calc}$ est la fraction molaire calculée du composé i pour la $k^{ième}$ donnée expérimentale, NP est le nombre de données expérimentales, NC est le nombre de composés dans le système considéré, l'indice « aq » renvoie à la phase aqueuse et l'indice « org » renvoie à la phase organique, $K_{k,solute,calc}$ est le coefficient de partage du soluté entre la phase organique et la phase aqueuse, $\sigma_{k,i,exp}$ est l'incertitude sur la fraction molaire du composé i pour la $k^{ième}$ donnée expérimentale, $\sigma_{Ksolute,k,exp}$ est l'incertitude sur le coefficient de partage obtenue avec les données expérimentales. Le logiciel commercial SimulisTM de PROSIM France a été utilisé pour traiter les données expérimentales avec le modèle NRTL.

Pour les ELV, deux fonctions objectifs ont été utilisées pour la régression des paramètres binaires d'interaction du modèle NRTL, en fonction du type de données disponibles. Pour les données de type PTX (points de bulle) la fonction objectif utilisée est présentée dans l'équation 7.

$$OF_3 = \sum_{k=1}^{NP} \left(\frac{T_k^{exp} - T_k^{cal}}{\sigma_{T,k}} \right)^2 \quad (Eq. 7)$$

Pour les données de type PTXY (points de bulle et points de rosée) la fonction objectif utilisée est présentée dans l'équation 8.

$$OF_4 = \sum_{k=1}^{NP} \left[\left(\frac{x_{1,k}^{exp} - x_{1,k}^{cal}}{\sigma_{x,k}} \right)^2 + \left(\frac{y_{1,k}^{exp} - y_{1,k}^{cal}}{\sigma_{y,k}} \right)^2 \right] \quad (Eq. 8)$$

Où T_k est la température de bulle pour la $k^{ième}$ donnée expérimentale, $x_{1,k}$ et $y_{1,k}$ sont les fractions molaires du composé 1 dans la phase liquide et dans la phase vapeur respectivement pour la $k^{ième}$ donnée expérimentale, NP est le nombre de données expérimentales, les indices « *exp* » et « *cal* » renvoient respectivement aux valeurs expérimentales et aux valeurs calculées par le modèle, $\sigma_{T,k}$ est l'incertitude sur la température de bulle obtenue avec les données expérimentales et $\sigma_{x,k}$ et $\sigma_{y,k}$ sont les incertitudes sur les compositions molaires obtenues avec les données expérimentales. Un programme MatlabTM a été développé et utilisé pour corréler les données expérimentales avec le modèle NRTL.

5.4. Résultats

Le traitement des données expérimentales par les modèles considérés a été réalisé. Les valeurs calculées par les modèles ont été comparées aux données expérimentales en calculant l'écart absolu moyen sur les compositions (Average Absolute Deviation, AAD, équation 9). Cet écart est significatif pour certains systèmes et doit être pris en considération dans le contexte de simulation de procédés.

$$AAD = \sum_{i=1}^N \frac{|x_{i,calc} - x_{i,exp}|}{N} \quad (Eq. 9)$$

Deux exemples de résultats expérimentaux et de modélisation d'ELL sont présentés dans les Figures 10 à 13. Ces figures mettent en évidence que le modèle prédictif UNIFAC n'est pas à même de représenter de manière précise les ELL des systèmes ternaires eau-méthanol-isopropyl acétate et eau-acétol-toluène, notamment les coefficients de partage. Le modèle NRTL avec les paramètres régressés permet de calculer de manière plus précise les compositions des phases liquides ainsi que les coefficients de partage. La différence observée entre ces deux modèles entraîne des conséquences significatives sur la conception et le dimensionnement de procédés de séparation.

Un exemple de résultat expérimental et de modélisation d'ELV pour le système acide acétique-acétol est présenté dans la Figure 14. Il est mis en évidence que le modèle NRTL-HOC représente de manière plus précise les données d'équilibre que le modèle prédictif UNIFAC-HOC. On peut également constater que l'azéotrope entre ces deux composés n'est pas situé à la même composition, ce qui a des conséquences importantes sur le dimensionnement de procédés.

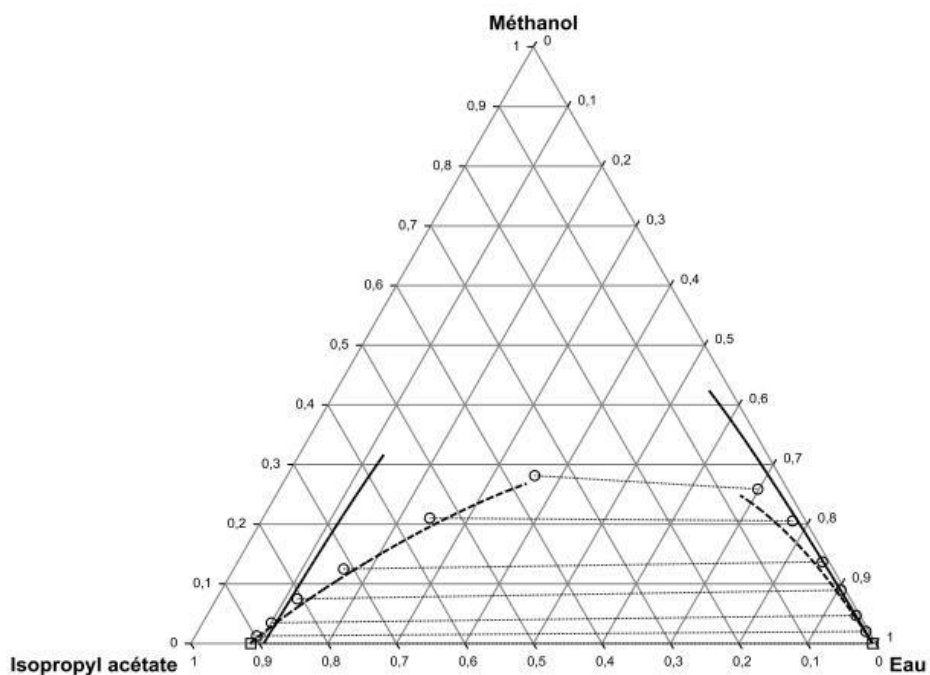


Figure 10 : Diagramme ternaire de l'ELL du système eau-méthanol-isopropyl acetate à 298,15K et à pression atmosphérique, (□): données expérimentales [20], (o): données expérimentales [ce travail], (—): modèle prédictif UNIFAC, (- - -): modèle NRTL

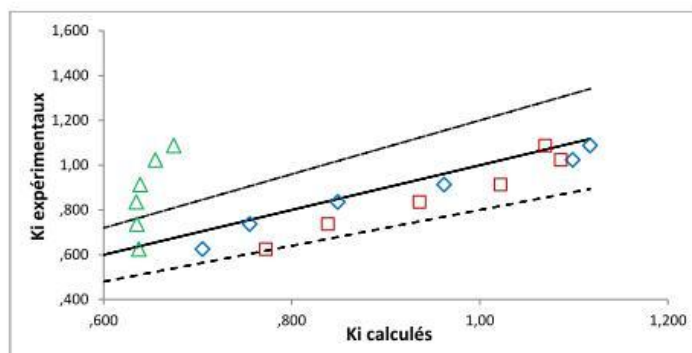


Figure 11 : Parity chart des coefficients de partage mesurés à 298,15K et pression atmosphérique [ce travail] en fonction des coefficients de partage calculés par différents modèles pour le méthanol entre la phase organique (isopropyl acétate) et la phase aqueuse. (Δ) : modèle prédictif UNIFAC, (◊) : modèle UNIQUAC, (□): modèle NRTL. (—): première bissectrice, (- - -): +/- 20%

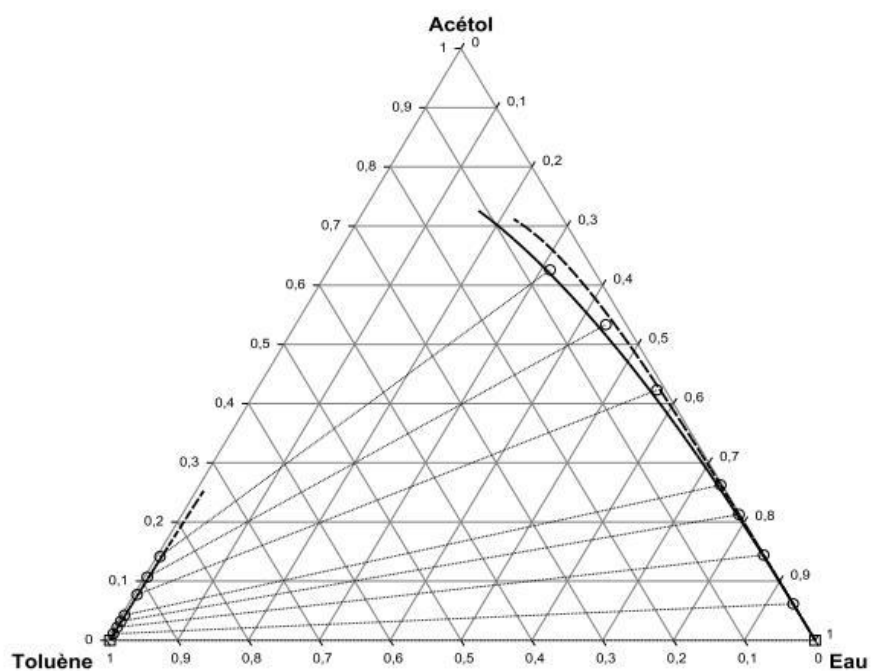


Figure 12 : Diagramme ternaire de l'ELL du système eau-acétol-toluène à 298,15K et à pression atmosphérique, (□): données expérimentales [20], (o): données expérimentales [ce travail], (—): modèle prédictif UNIFAC, (- - -): modèle NRTL

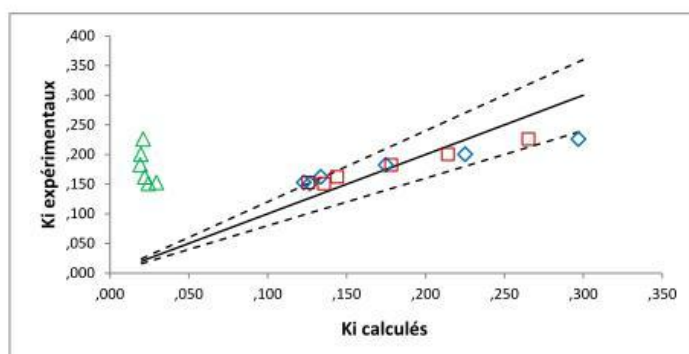


Figure 13 : Parity chart des coefficients de partage mesurés à 298,15K et pression atmosphérique [ce travail] en fonction des coefficients de partage calculés par différents modèles pour l'acétol entre la phase organique (toluène) et la phase aqueuse. (Δ) : modèle prédictif UNIFAC, (◊) : modèle UNIQUAC, (□): modèle NRTL. (—): première bissectrice, (- - -): +/- 20%

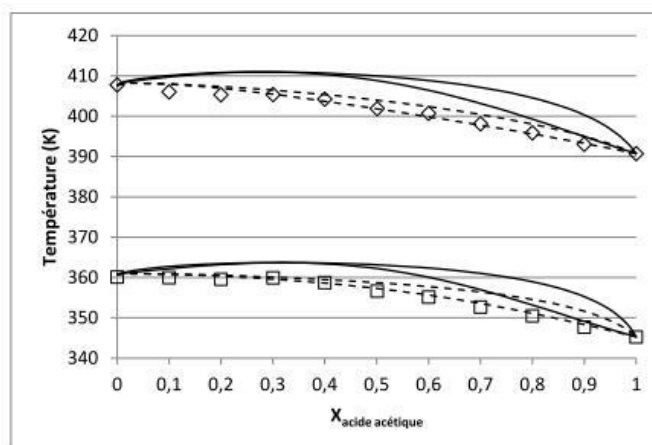


Figure 14 : Diagramme de l'ELV du système acide acétique-acétol. Données expérimentales [ce travail]
(□): 0,2bar ; (◇): 1bar ; (—): modèle prédictif UNIFAC-HOC, (- - -): modèle NRTL-HOC

6. SIMULATIONS

Les objectifs des simulations de procédés sous Aspen PlusTM sont multiples :

- Valider la cohérence du modèle thermodynamique développé pour la représentation des ELL avec la comparaison entre les coefficients de partage mesurés et calculés,
- Donner une première indication sur la faisabilité technique et les limites des schémas de séparation proposés,
- Comparer les deux schémas de procédé.

Les critères d'évaluation et de comparaison des schémas de procédé sont :

- les équipements nécessaires : nombre de colonnes et nombre d'étages théoriques,
- la consommation énergétique,
- la quantité de solvant nécessaire,
- le taux de récupération des composés cibles.

Le produit entrant dans le procédé est le mélange modèle représentatif de la phase aqueuse de l'huile de pyrolyse présenté dans le Tableau 1. La pureté des produits sortants a été fixée à 99% massique pour le furfural, le gaïacol et l'acide acétique, et à 80% massique pour l'acétol pour des raisons techniques liées aux schémas de séparation proposés.

L'optimisation économique des schémas de procédé n'a pas été réalisée par manque de temps. Cette étude serait particulièrement pertinente pour évaluer la faisabilité technico-économique des procédés de bioraffineries proposés et pour les comparer sur des critères tels que le temps de retour sur investissement. Une étude plus approfondie sur l'influence de la composition de l'huile entrante, de la capacité de production du procédé et des prix du marché des molécules cibles sur la rentabilité de la bioraffinerie pourrait également être menée.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Le développement et la conception de nouvelles générations de bioraffineries est l'un des enjeux majeurs de la transition énergétique. Le traitement de l'huile de pyrolyse est une voie prometteuse de co-valorisation de la biomasse lignocellulosique en carburant et autres produits dérivés pour l'industrie chimique. La compréhension du comportement thermodynamique de l'huile de pyrolyse est un verrou à la conception de procédés de raffinage optimisés. Cette thèse fournit des outils de compréhension des équilibres de phases des mélanges biohuile+solvants ainsi qu'une méthodologie d'étude des procédés de raffinage de biohuiles.

Suite à une étude bibliographique approfondie sur les huiles de pyrolyse ainsi que sur les opérations de séparation, un mélange représentatif de la phase aqueuse de l'huile de pyrolyse ainsi que deux schémas de procédés pour la séparation de molécules cibles ont été proposés.

Une méthode de screening de solvant a été développée afin de sélectionner un solvant adapté à l'extraction de composés cibles dans un mélange donné. Les critères de sélection de solvants dans cette méthode sont le prix, la toxicité et l'efficacité. Une amélioration significative de cette méthode serait d'inclure une analyse de cycle de vie dans les critères de sélection de solvants afin de privilégier par exemple des solvants biosourcés. L'extraction par CO₂ supercritique devrait également être envisagée et faire l'objet d'une étude approfondie quant à son efficacité et son coût énergétique.

De nouvelles données d'ELL et d'ELV ont été mesurées et les paramètres des modèles thermodynamiques NRTL et UNIQUAC ont été ajustés. L'utilisation de ces modèles afin de représenter les équilibres de phases des systèmes biohuile+solvants est un progrès significatif comparé à l'utilisation de modèles prédictifs.

Des simulations de procédés ont été réalisées sur Aspen PlusTM avec les modèles thermodynamiques développés. Ces simulations ont permis de donner un premier aperçu des avantages, inconvénients et limites des schémas de procédé proposés. La proposition de nouveaux schémas de procédé incluant d'autres opérations unitaires de séparation et schéma alternatif pour la séparation de l'acide acétique et de l'acétol permettraient une amélioration du raffinage de l'huile de pyrolyse. Une analyse économique et environnementale plus approfondie serait une suite cohérente au travail de thèse effectué, constituant un outil d'aide à la décision pour la conception de bioraffineries.

PRODUCTIONS ECRITES ET ORALES

Présentation orale au séminaire de la SFGP, Nancy, Juillet 2017.

Article publié dans le journal « Fluid Phase Equilibria », Juillet 2018 : "Liquid-Liquid Equilibria of Water + Solutes (Acetic Acid/ Acetol/Furfural/Guaiacol/Methanol/Phenol/Propanal) + Solvents (Isopropyl acetate/Toluene) Ternary Systems for Pyrolysis Oil Fractionation".

Présentation de poster au Séminaire Green Process Engineering, Toulouse, Juin 2018.

REFERENCES

- [1] GIEC, "Rapport du GIEC 2013 - Changements climatiques - les éléments scientifiques - Résumé à l'intention des décideurs, Résumé technique et Foire aux questions," 5, 2013.
- [2] F. Broust, P. Girard, and L. Van de Steene, "Biocarburants de seconde génération et bioraffinerie," *Innov. Innov. Technol.*, Oct. 2013.
- [3] F. Cherubini, "The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals," *Energy Convers. Manag.*, vol. 51, no. 7, pp. 1412–1421, Jul. 2010.
- [4] A. Bouter, "Tour d'horizon des filières biocarburants dans le monde," IFPEN, panorama, 2014.
- [5] J. Leppävuori and P. Koukkari, "BIOSCEN - Modeling Biorefinery Scenarios," VTT Technical Research Centre of Finland, Project reoport, 2012.
- [6] A. V. Bridgwater, D. Meier, and D. Radlein, "An overview of fast pyrolysis of biomass," *Org. Geochem.*, vol. 30, no. 12, pp. 1479–1493, décembre 1999.
- [7] A. Oasmaa and D. Meier, "Norms and standards for fast pyrolysis liquids: 1. Round robin test," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 73, no. 2, pp. 323–334, juin 2005.
- [8] V. Chiodo, G. Zafarana, S. Maisano, S. Freni, and F. Urbani, "Pyrolysis of different biomass: Direct comparison among Posidonia Oceanica, Lacustrine Alga and White-Pine," *Fuel*, vol. 164, pp. 220–227, Jan. 2016.
- [9] R. Turton, R. C. Bailie, W. B. Whiting, and J. A. Shaeiwitz, *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes - Second Edition*, PHPTR. New Jersey, 2003.
- [10] C. R. Vitasari, G. W. Meindersma, and A. B. de Haan, "Conceptual process design of an integrated bio-based acetic acid, glycolaldehyde, and acetol production in a pyrolysis oil-based biorefinery," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 95, pp. 133–143, Mar. 2015.
- [11] A. Boudehen-Boiveaut, "Extraction par solvant de l'acide acétique et d'autres solutés du pyrolygneux issu de la carbonisation du bois," Génie Chimique, Mines ParisTech, 1983.
- [12] M. Detcheberry, "Valorisation chimique des condensats issus de la torréfaction du bois : Modélisation thermodynamique, conception et analyse de procédé," Thèse de doctorat, INP Toulouse, Toulouse, 2015.
- [13] R. Gani, C. Jiménez-González, and D. J. C. Constable, "Method for selection of solvents for promotion of organic reactions," *Comput. Chem. Eng.*, vol. 29, no. 7, pp. 1661–1676, Jun. 2005.
- [14] C. M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, Second Edition*, CRC Press, 2007.
- [15] P. Alessi, I. Kikic, A. Fredenslund, and P. Rasmussen, "UNIFAC and infinite dilution activity coefficients," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 60, no. 2, pp. 300–304, avril 1982.
- [16] H. Renon and J. M. Prausnitz, "Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures," *AIChE J.*, vol. 14, no. 1, pp. 135–144, Jan. 1968.
- [17] D. S. Abrams and J. M. Prausnitz, "Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems," *AIChE J.*, vol. 21, no. 1, pp. 116–128, Jan. 1975.
- [18] J. G. Hayden and J. P. O'Connell, "A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 14, no. 3, pp. 209–216, Jul. 1975.
- [19] L. Cesari, S. Namysl, L. Canabady-Rochelle, and F. Mutelet, "Phase equilibria of phenolic compounds in water or ethanol," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 453, no. Supplement C, pp. 58–66, Dec. 2017.
- [20] R. M. Stephenson and J. Stuart, "Mutual binary solubilities: water-alcohols and water-esters," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 31, p. 56, 1986.
- [21] R. M. Stephenson, "Mutual solubility of water and aldehydes," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 38, pp. 630–3, 1993.
- [22] L. Fele and V. Grile, "Separation of Furfural from Ternary Mixtures," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 48, no. 3, pp. 564–570, Mar. 2003.

Annexe B : Composition des huiles de pyrolyse

Source	Butler et al.	Butler et al.	Park et al.	Choi et al. (err Kim et al.	Guo et al.	Oasmaa et al.	Luo et al.		
Rendements massiques									
Char	11,4%	16,2%	28%	11,58%	13,10%	-	-	-	
Gaz	20,5%	21,1%	21%	13,19%	25,70%	-	-	-	
Biohuile	68,1%	62,7%	51,0%	75,2%	61,2%	-	-	55,70%	
Composition de la biohuile									
Type de composition		%Area		g/100g biomasse		%m			
Famille chimique	Molécule								
acides	Acetic acid	1,29%	3,09%	5,33%	3,04%	17,10%	4,92%		
	Butanoic acid						0,36%		
	formic acid			0,88%	0,45%		4,98%		
	Propionic acid			0,16%	0,27%	0,88%	0,40%		
alcools	Butanol						2,85%		
	Ethanol						0,09%		
	methanol			0,10%			1,03%		
aldéhydes / cétones	Acetaldehyde	0,30%	0,32%	0,04%			1,88%		
	formaldehyde			4,27%			6,11%		
	Propionaldehyde	0,26%	0,44%						
	2-Cyclopenten-1-one					2,84%			
	2-Methyl-2-cyclopenten-1-one			0,50%	0,20%				
	3-Methyl-1,2-Cyclopentanedione				0,22%				
	3-Methyl-2-cyclopenten-1-one						1,58%		
	Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-2-	0,26%	0,17%						
3-Hydroxy-2-butanone			0,89%						
aldols	3-Hydroxypropanal			0,79%					
	Acetaldehyde, hydroxy-	6,13%	3,44%	1,40%	6,12%	1,72%	5,81%		
	2-Hydroxy-2-cyclopentene 1-one						0,46%		
	2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1			2,40%		1,61%	0,50%		
	1-Hydroxy-2-butanone	0,08%	0,13%				0,31%		
	Ethylene glycol	0,34%	0,13%		0,49%				
	glycolic acid			0,64%	0,38%		0,48%		
Acetol	1,34%	1,50%	2,10%	1,52%	14,74%	5,66%			
furanes	2(5H)-furanone	0,29%	0,33%	0,63%	0,44%	3,68%	0,60%	5,70%	
	5-Methyl-2(5H)-furanone							0,49%	
	Furfuryl alcohol			0,50%	0,23%	0,10%			
	5-Hydroxymethylfurfural	0,17%	0,04%		0,38%		1,35%	0,52%	
	5-Methylfurfural					0,06%		1,82%	
	Furfural	0,15%	0,21%		0,87%	0,35%	4,47%	0,51%	9,06%
autres	1,2,3-trimethoxy-Benzene			0,60%				3,80%	
	Pyran-4-one, 3-hydroxy-5,6-dihydro-		0,18%		1,05%				
	Toluene				0,04%				
	Xylène				1,00%				
	Vanillin acid			1,40%					
	Syringaldehyde				0,40%	0,24%		4,54%	
	Vanillin	0,18%	0,07%		0,16%	0,10%	1,45%	0,29%	6,35%
	2',6'-Dihydroxy-4'-methoxyacetophe				0,07%	0,14%		2,94%	
Acetosyringone					0,05%	0,45%			
phénols	1,3 Benzenediol				0,11%	3,98%	0,13%		
	2-4-dimethyl-phenol			0,70%		0,26%	1,68%	9,62%	
	4-Methyl-1,2-Benzenediol			5,40%					
	Catechol			6,90%					
	m-Cresol						0,17%		
	o-Cresol			1,00%				5,04%	
	p-Cresol			1,00%				0,51%	
	Phenol			0,40%	0,13%	0,04%	2,26%	0,08%	2,55%
Phenol, 4-vinyl-	0,01%	0,00%							

Famille chimique	Molécule	Butler et al.	Butler et al.	Park et al.	Choi et al. (err Kim et al.	Guo et al.	Oasmaa et al.	Luo et al.	
gaïacols	2,6-dimethoxy-4-2-propenyl-phenol				0,73%	0,93%		4,25%	
	2-Methoxy-4-(1-propenyl)-phenol			0,80%					
	2-Methoxy-4-methyl- phenol	0,22%	0,06%	1,90%	0,09%	0,09%	2,32%	0,82%	4,15%
	2-Methoxy-4-vinylphenol	0,12%	0,05%	1,40%	0,64%	0,16%	0,35%	0,13%	
	2-Methoxy-phenol (guaïacol)	0,20%	0,10%	2,00%	0,40%	0,15%	3,23%	0,35%	0,27%
	3-methoxy-1,2-Benzenediol			0,40%					
	4-Allylsyringol				0,20%				
	4-Ethyl-2methoxy-phenol				0,26%	0,02%	0,42%	0,24%	2,18%
	4-Propylguaïacol	0,21%	0,09%					0,14%	0,55%
	Eugenol				0,07%	0,04%	1,24%	0,19%	
	Isoeugenol			2,40%	0,38%	0,24%		0,67%	
Syringol				0,48%	0,37%		0,13%	3,14%	
sucres	Levoglucozan	2,22%	0,79%		6,80%	2,54%	7,73%	5,44%	6,75%
	Unknown anhydrosugar	0,30%	0,36%		7,34%				
eau		15,3%	25,8%	56,5%	26,9%	-	-	21,1%	24,6%
lignine pyrolytique		17,5%	15,1%	-	16,1%	25,7%	44,1%	25,0%	-

[1]–[6]

La mise à jour automatique des citations est désactivée. Pour voir la bibliographie, cliquez sur Actualiser dans l'onglet Zotero.

Annexe C : Catégories de dangerosité des solvants

Ce tableau est issu du système général harmonisé de classification et de l'étiquetage des produits chimiques (SGH).

Class	Code	Hazard Statements	Hazard Class	Category
GHS02 - Inflammable	H224	Extremely flammable liquid and vapor	Flammable liquids	Category 1
	H225	Highly Flammable liquid and vapor	Flammable liquids	Category 2
	H226	Flammable liquid and vapor	Flammable liquids	Category 3
	H227	Combustible liquid	Flammable liquids	Category 4
GHS05 - Corrosif	H290	May be corrosive to metals	Corrosive to Metals	Category 1
	H314	Causes severe skin burns and eye damage	Skin corrosion/irritation	Category 1A, B, C
	H318	Causes serious eye damage	Serious eye damage/eye irritation	Category 1
GHS06 - Toxicité aigue	H300	Fatal if swallowed	Acute toxicity, oral	Category 1, 2
	H301	Toxic if swallowed	Acute toxicity, oral	Category 3
	H310	Fatal in contact with skin	Acute toxicity, dermal	Category 1, 2
	H311	Toxic in contact with skin	Acute toxicity, dermal	Category 3
	H330	Fatal if inhaled	Acute toxicity, inhalation	Category 1, 2
	H331	Toxic if inhaled	Acute toxicity, inhalation	Category 3
GHS07 - Irritant	H302	Harmful if swallowed	Acute toxicity, oral	Category 4
	H303	May be harmful if swallowed	Acute toxicity, oral	Category 5
	H312	Harmful in contact with skin	Acute toxicity, dermal	Category 4
	H313	May be harmful in contact with skin	Acute toxicity, dermal	Category 5
	H315	Causes skin irritation	Skin corrosion/irritation	Category 2
	H316	Causes mild skin irritation	Skin corrosion/irritation	Category 3
	H317	May cause an allergic skin reaction	Sensitization, Skin	Category 1
	H319	Causes serious eye irritation	Serious eye damage/eye irritation	Category 2A
	H320	Causes eye irritation	Serious eye damage/eye irritation	Category 2B
	H332	Harmful if inhaled	Acute toxicity, inhalation	Category 4
	H333	May be harmful if inhaled	Acute toxicity, inhalation	Category 5
	H335	May cause respiratory irritation	Specific target organ toxicity, single exposure; Respiratory tract irritation	Category 3
	H336	May cause drowsiness or dizziness	Specific target organ toxicity, single exposure; Narcotic effects	Category 3
GHS08 - CMR	H420	Harms public health and the environment by destroying ozone in the upper atmosphere	Hazardous to the ozone layer	Category 1
	H304	May be fatal if swallowed and enters airways	Aspiration hazard	Category 1
	H305	May be fatal if swallowed and enters airways	Aspiration hazard	Category 2
	H334	May cause allergy or asthma symptoms or breathing difficulties if inhaled	Sensitization, respiratory	Category 1, 1A, 1B
	H340	May cause genetic defects	Germ cell mutagenicity	Category 1A, 1B
	H341	Suspected of causing genetic defects	Germ cell mutagenicity	Category 2
	H350	May cause cancer	Carcinogenicity	Category 1A, 1B
	H350i	May cause cancer by inhalation	Carcinogenicity	Category 1A, 1B

	H351	Suspected of causing cancer	Carcinogenicity	Category 2
	H360	May damage fertility or the unborn child	Reproductive toxicity	Category 1A, 1B
	H360D	May damage the unborn child	Reproductive toxicity	Category 1A, 1B
	H360Df	May damage the unborn child; Suspected of damaging fertility	Reproductive toxicity	Category 1A, 1B
	H360F	May damage fertility	Reproductive toxicity	Category 1A, 1B
	H360FD	May damage fertility; May damage the unborn child	Reproductive toxicity	Category 1A, 1B
	H360Fd	May damage fertility; Suspected of damaging the unborn child	Reproductive toxicity	Category 1A, 1B
	H361	Suspected of damaging fertility or the unborn child	Reproductive toxicity	Category 2
	H361d	Suspected of damaging the unborn child	Reproductive toxicity	Category 2
	H361f	Suspected of damaging fertility	Reproductive toxicity	Category 2
	H361fd	Suspected of damaging fertility; Suspected of damaging the unborn child	Reproductive toxicity	Category 2
	H362	May cause harm to breast-fed children	Reproductive toxicity, effects on or via lactation	Additional category
	H370	Causes damage to organs	Specific target organ toxicity, single exposure	Category 1
	H371	May cause damage to organs	Specific target organ toxicity, single exposure	Category 2
	H372	Causes damage to organs through prolonged or repeated exposure	Specific target organ toxicity, repeated exposure	Category 1
	H373	Causes damage to organs through prolonged or repeated exposure	Specific target organ toxicity, repeated exposure	Category 2
GHS09 - Dangereux pour l'environnement	H400	Very toxic to aquatic life	Hazardous to the aquatic environment, acute hazard	Category 1
	H401	Toxic to aquatic life	Hazardous to the aquatic environment, acute hazard	Category 2
	H402	Harmful to aquatic life	Hazardous to the aquatic environment, acute hazard	Category 3
	H410	Very toxic to aquatic life with long lasting effects	Hazardous to the aquatic environment, long-term hazard	Category 1
	H411	Toxic to aquatic life with long lasting effects	Hazardous to the aquatic environment, long-term hazard	Category 2
	H412	Harmful to aquatic life with long lasting effects	Hazardous to the aquatic environment, long-term hazard	Category 3
	H413	May cause long lasting harmful effects to aquatic life	Hazardous to the aquatic environment, long-term hazard	Category 4

Chemical groups listed on the diagonal (rows 1 to 81):

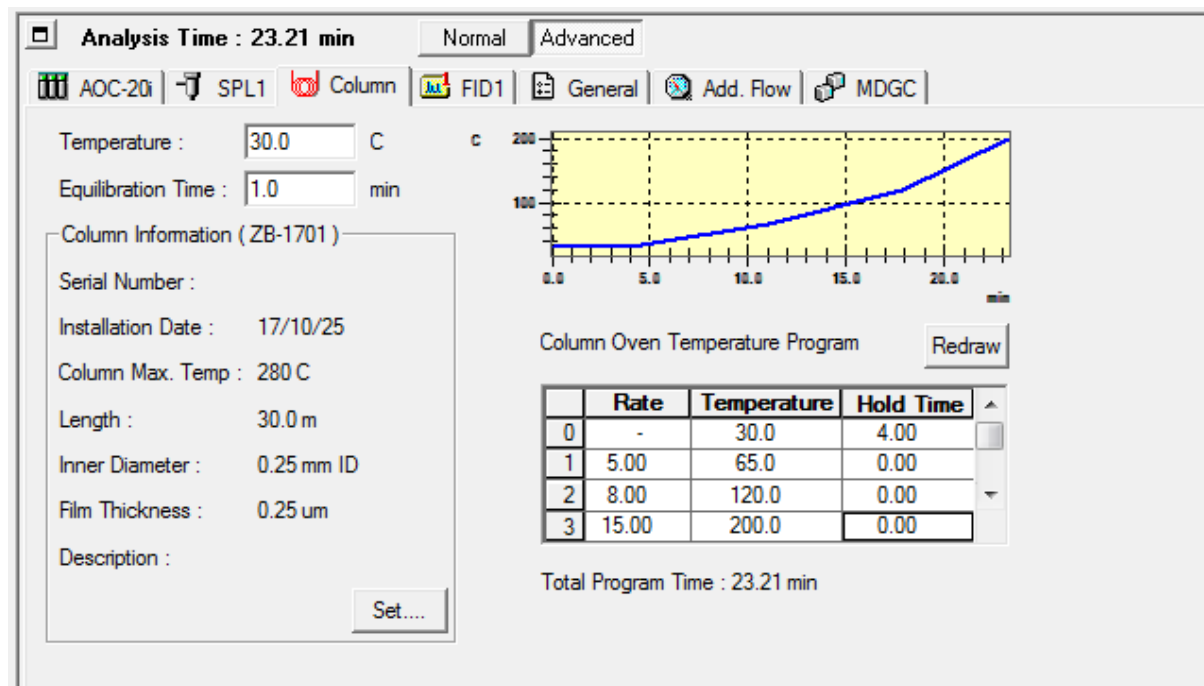
- CH2
- CH
- ACH
- ACCH2
- OH
- CHOOH
- RO2
- ACOH
- CH2CO
- CHO
- COOO
- HCDO
- CH2O
- CH2NH2
- CH2NH
- CO3N
- ACNH2
- AR-CNC
- CHCOH
- COOH
- COL
- COL2
- COL3
- COL4
- NCOL
- CONO2
- ACONO2
- CS2
- CH3SH
- FURFURAL
- DOH
- I
- BR
- CH-C
- DMBO
- ACRY
- CLCC
- ACF
- DMF
- CF2
- GO2
- CY-CH2
- CY-CH2O
- HCDOH
- CHCL3
- CY-CON-C
- CONAMI
- CONH2
- HCNHR
- ACON
- NGO
- ACS
- SPORNY
- AMHYDRID
- CARBONAT
- SULFONE
- AD-CHO
- AD-COOH
- AD-COO
- OCOOH
- CH2S
- CYONNH-C
- CY-COO-C
- CH2S
- CFH
- CFCL
- CFCL2
- CF2H
- CF3CH
- CF2CL2
- CF3H
- CF3CL
- CF4
- ACETALS
- ACNH2
- ACNHR
- FURAN
- CY-C-NH
- CY-C-NR
- SH2
- SH
- CYMF

Annexe E : Conditions chromatographiques

Cette annexe présente les conditions du GC-MS utilisées pour les mesures de coefficients de partage.

Equipement	GC-MS Shimadzu (Ultra QP2010)
Colonne	Colonne capillaire Colonne semi-polaire : ZB-1701, phenomenex Dimensions : 30m x 0,25mm x 0,25mm
Injecteur	Split : 20 Température : 280°C
Gaz vecteur	Hélium Pression : 99,9 kPa Débit total : 41,4 mL/min Débit : 1,5 mL/min
Solvant	Acétone

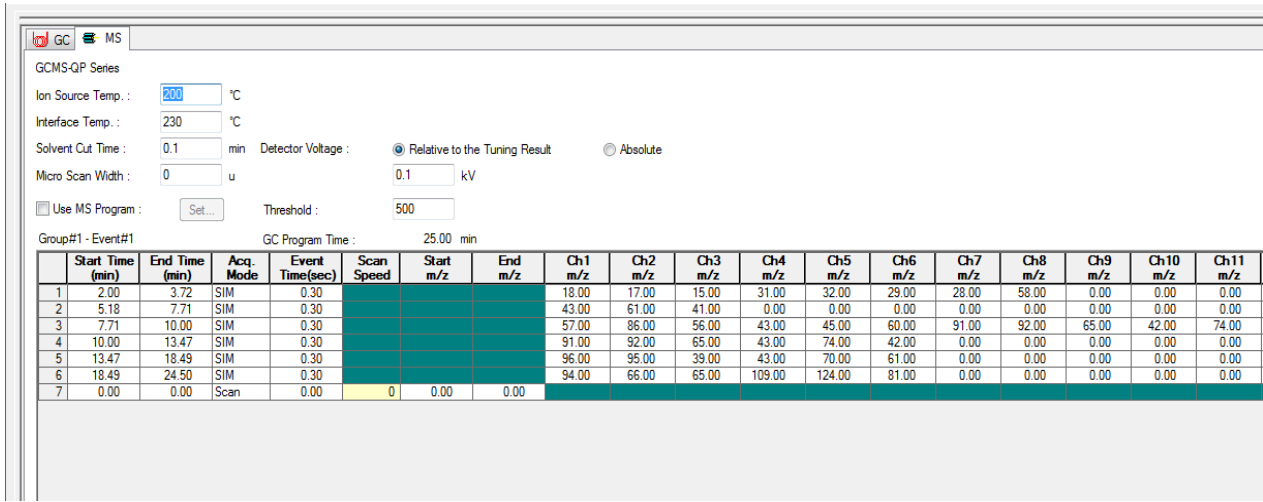
La figure ci-dessous est issue du logiciel d'utilisation du GC-MS Shimadzu et présente le profil de température utilisé pour les analyses.



Le tableau ci-dessous présente les ions de référence utilisés pour les mesures des compositions des composés considérés par spectrométrie de masse. Les masses molaires des ions de références sont donnés dans les colonnes « m/z » et « Ref. Ions ». Les colonnes « Conc.1 » à « Conc.5 » présentent les concentrations volumiques (g/L) des composés injectées lors de l'étalonnage.

ID#	Name	Type	ISTD G	m/z	Ret. Time	Ret. Index	Unit	Ref. Ions	Conc. 1	Conc. 2	Conc. 3	Conc. 4	Conc. 5	Event	STD Spec
1	Water	Target	0	18.00	3.121	0	µg/L	17.00-15.00	1.0887	3.8149	17.5483	31.2505	56.5043	1:SIM	Registered
2	Propanal	Target	0	29.00	3.638	0	µg/L	28.00-58.00	1.3569	1.5942	3.1339	5.5162	8.6171	1:SIM	Registered
3	Isopropyl ace	Target	0	43.00	6.721	0	µg/L	61.00-41.00	1.5271	4.0276	16.6855	20.758	7.7627	1:SIM	Registered
4	3-Pentanone	Target	0	57.00	8.692	0	µg/L	86.00-56.00	0.5128	3.6087	9.9638	6.4985	13.7701	1:SIM	Registered
5	Acetic acid	Target	0	43.00	9.300	0	µg/L	45.00-60.00	86.5037	60.7645	38.587	127.273	8.486	1:SIM	Registered
6	Toluene	Target	0	91.00	9.954	0	µg/L	92.00-65.00	5.0177	12.5822	16.3557	9.0319	2.1845	1:SIM	Registered
7	2-Propanone	Target	0	43.00	10.092	0	µg/L	74.00-42.00	1.8066	16.867	6.2047	12.321	23.7672	1:SIM	Registered
8	Furfural	Target	0	96.00	15.553	0	µg/L	95.00-39.00	1.1676	16.95	5.3363	6.9463	8.6732	1:SIM	Registered
9	Acetic acid,	Target	0	43.00	15.704	0	µg/L	70.00-61.00	0.4447	5.0948	14.22	29.9645	54.3142	1:SIM	Registered
10	Phenol	Target	0	94.00	21.279	0	µg/L	66.00-65.00	1.704	0.349	5.6994	10.4509	16.3124	1:SIM	Registered
11	Phenol, 2-me	Target	0	109.00	21.538	0	µg/L	124.00-81.00	1.6966	6.7471	5.1486	9.8591	34.1526	1:SIM	Registered
12	Methanol	Target	0	31.00	3.217	0	µg/L	32.00-29.00	0.8643	1.4888	4.7155	5.502	8.7909	1:SIM	Registered

La figure ci-dessous présente le programme de mesure des compositions par spectrométrie de masse. La détection des ions relatifs à chacun des composés considérés est répartie par fourchette de temps en considérant le temps de rétention de chacun des composés.



Annexe F : Courbes d'étalonnage et détermination de l'erreur sur les quantités molaires injectées dans le GC

Le tableau ci-dessous rappelle les colonnes utilisées et les conditions chromatographiques pour chacun des systèmes testés.

Systèmes	Nom de colonne	Profils de température				
		Température initiale (K)	Durée du palier (min)	Vitesse de chauffage (°C/min)	Température finale (K)	Durée du palier (min)
1, 2, 3, 5	Chromosorb100	90	2	5	110	2
4, 6	20%OV210	120	2	20	180	5
7	30%RTX1	85	6	-	-	-
8	20%OV210	60	2	5	80	-

Pour chacune des conditions chromatographiques les courbes d'étalonnage des détecteurs (TCD et FID), les régressions et les erreurs relatives sur les quantités molaires sont présentées pour chacun des composés.

Les régressions utilisées pour calculer la quantité molaire en fonction de l'aire de pic sont soit des régressions linéaires soit des polynômes du second degré. Dans les deux cas, la valeur de l'ordonnée à l'origine correspond à la quantité de composé restant dans la seringue et n'ayant pas été injecté. Cette valeur n'est pas prise en compte lors des mesures de compositions.

Par exemple si on considère une régression du second ordre, pour l'étalonnage, la régression se fera avec une équation de la forme

$$n_{\text{étalonnage}} = aS_e^2 + bS_e + c$$

Et pour les mesures, la détermination de la quantité de produits se fera avec une équation de la forme

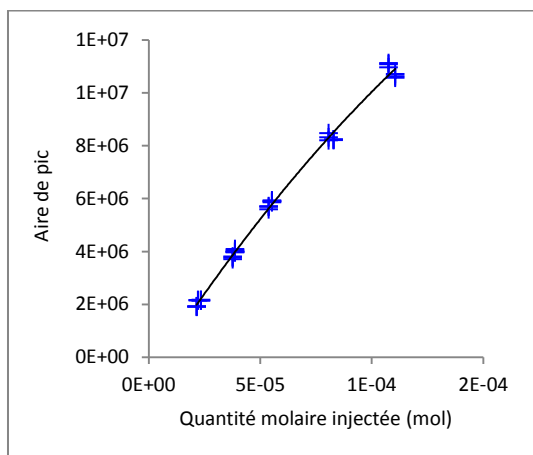
$$n_{\text{mesuré}} = aS_m^2 + bS_m$$

Où $n_{\text{étalonnage}}$ est la quantité de produit injecté lors de l'étalonnage, $n_{\text{mesuré}}$ est la quantité de produit injecté lors des mesures, S_e est l'aire de pic lors de l'étalonnage et S_m est l'aire de pic lors des mesures.

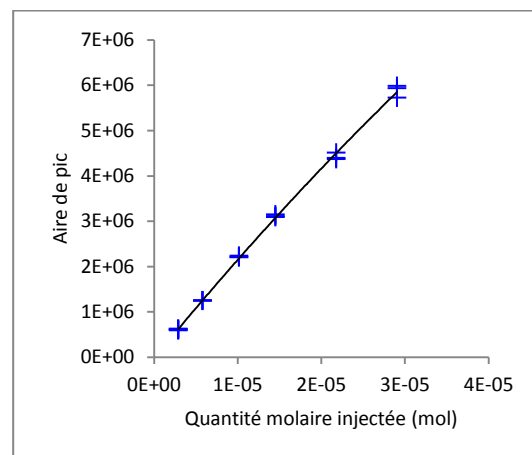
Dans certains cas, deux seringues différentes ont été utilisées pour l'étalonnage. Il y a donc des quantités différentes de produit restant dans les seringues. Lors de la régression des paramètres on différencie deux jeux de données et donc deux polynômes. Les paramètres a et b doivent être les mêmes pour ces deux polynômes et le paramètre c, qui n'est pas utilisé pour la détermination de quantité injectée lors des mesures, peut être différent.

Conditions n°1 (Chromosorb100)

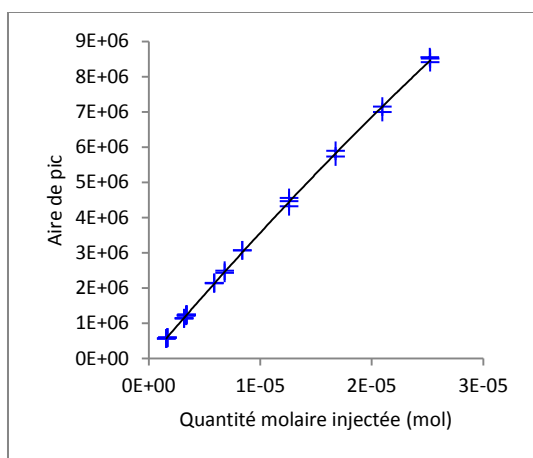
Courbes d'étalonnage du TCD



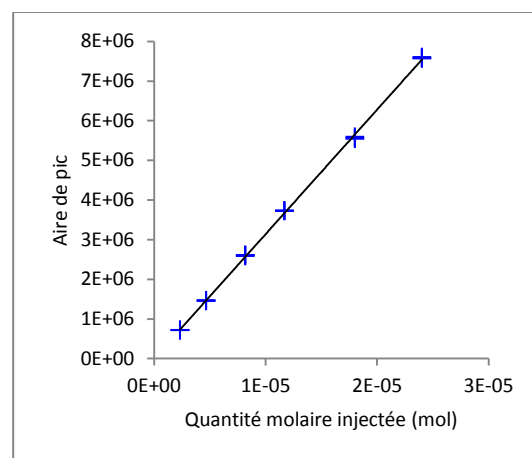
Courbe d'étalonnage du TCD pour l'eau dans les conditions chromatographiques n°1 : aire de pic en fonction de la quantité de produit injectée (en moles)



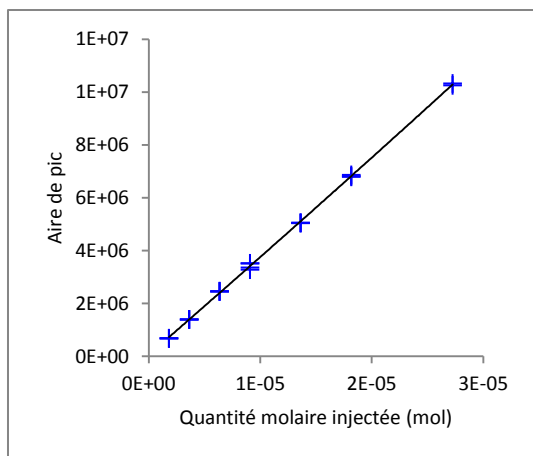
Courbe d'étalonnage du TCD pour l'acétol dans les conditions chromatographiques n°1 : aire de pic en fonction de la quantité de produit injectée (en moles)



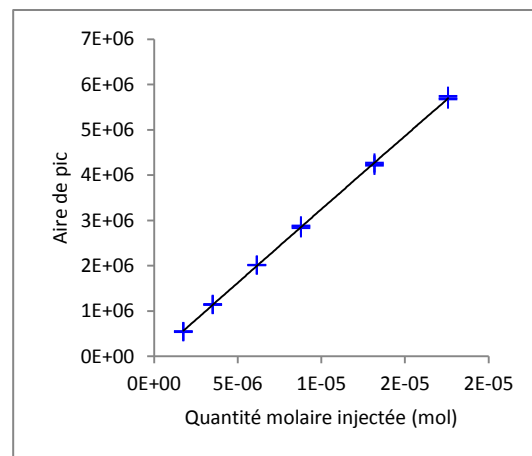
Courbe d'étalonnage du TCD pour l'acétate d'isopropyle dans les conditions chromatographiques n°1 : aire de pic en fonction de la quantité de produit injectée (en moles)



Courbe d'étalonnage du TCD pour le furfural dans les conditions chromatographiques n°1 : aire de pic en fonction de la quantité de produit injectée (en moles)

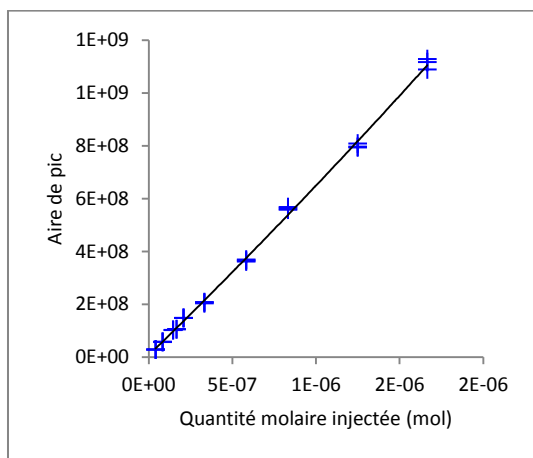


Courbe d'étalonnage du TCD pour le gaïacol dans les conditions chromatographiques n°1 : aire de pic en fonction de la quantité de produit injectée (en moles)

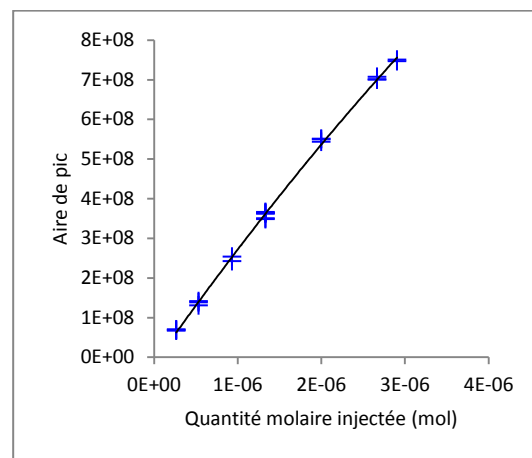


Courbe d'étalonnage du TCD pour le phénol dans les conditions chromatographiques n°1 : aire de pic en fonction de la quantité de produit injectée (en moles)

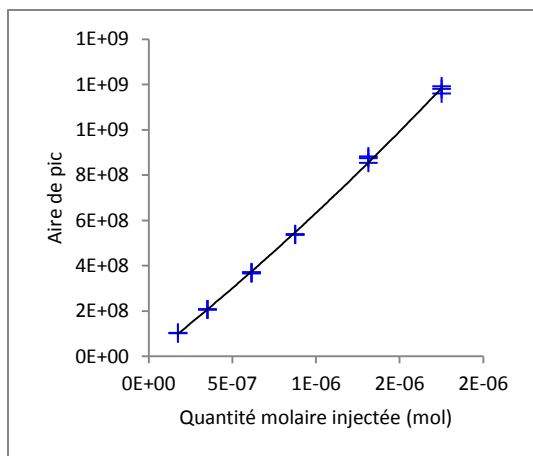
Courbes d'étalonnage du FID



Courbe d'étalonnage du FID pour l'acétate d'isopropyle dans les conditions chromatographiques n°1 : aire de pic en fonction de la quantité de produit injectée (en moles)

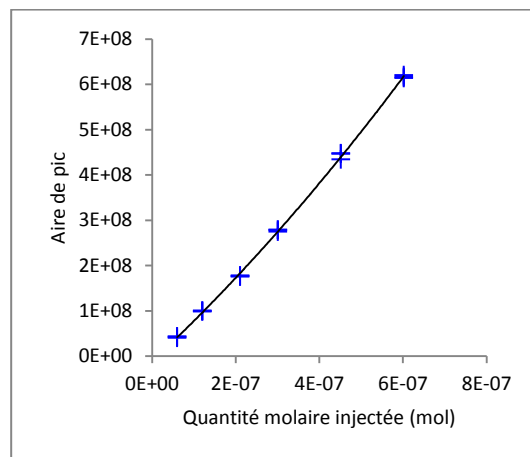


Courbe d'étalonnage du FID pour l'acétol dans les conditions chromatographiques n°1 : aire de pic en fonction de la quantité de produit injectée (en moles)

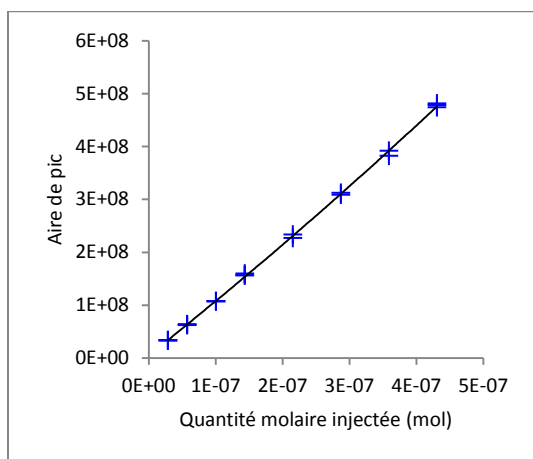


Courbe d'étalonnage du FID pour le furfural dans les conditions chromatographiques n°1 : aire de pic en fonction de la quantité de produit injectée (en moles)

aire de pic en fonction de la quantité de produit injectée (en moles)



Courbe d'étalonnage du FID pour le phénol dans les conditions chromatographiques n°1 : aire de pic en fonction de la quantité de produit injectée (en moles)



Courbe d'étalonnage du FID pour le gaïacol dans les conditions chromatographiques n°1 :

Régressions

Régression pour l'étalonnage du TCD

$$n_i = aS^2 + bS + c \quad \text{où } S \text{ est la surface du pic}$$

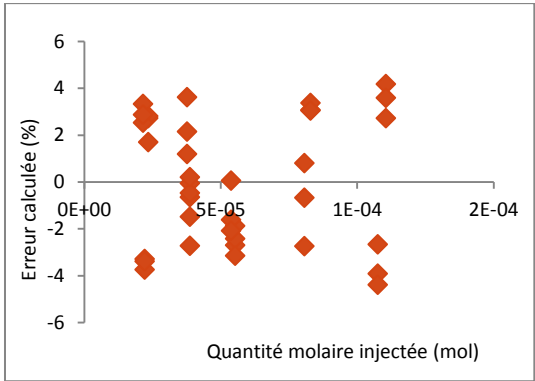
	Eau	Acétate d'isopropyle	Acétol	Furfural	Gaïacol	Phénol
a	1,78E-19	3,84E-20	8,84E-20	-1,74E-21	-5,83E-21	4,29E-21
b	7,60E-12	2,65E-12	4,42E-12	3,20E-12	2,72E-12	3,06E-12
c	5,64E-06	6,14E-8	1,06E-07	-1,67E-08	-1,53E-07	2,57E-08

Régression pour l'étalonnage du FID

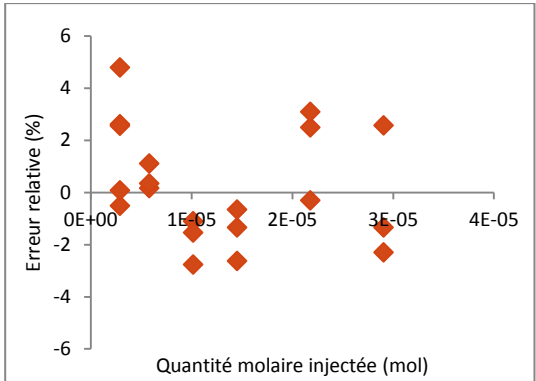
$$n_i = aS^2 + bS + c \quad \text{où } S \text{ est la surface du pic}$$

	Acétate d'isopropyle	Acétol	Furfural	Gaïacol	Phénol
a	-9,19E-26	6,2913E-25	-1,78E-25	-1,57E-25	-2,57E-25
b	1,62E-15	3,2785E-15	1,68E-15	9,90E-16	1,11E-15
c	-1,09E-08	6,1749E-08	1,01E-08	-4,81E-09	1,54E-08

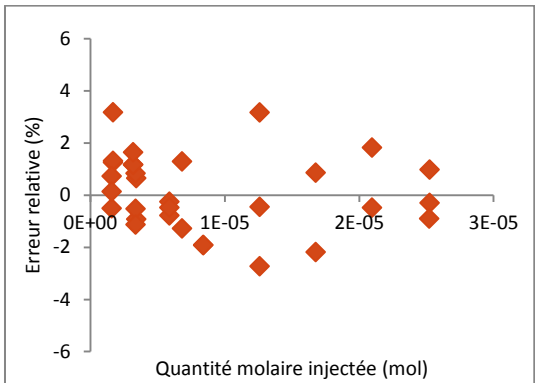
Erreurs relatives sur le TCD



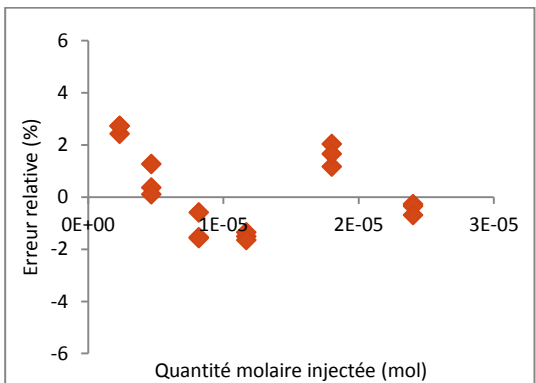
Erreur relative de l'étalonnage du TCD pour l'eau dans les conditions chromatographique n°1



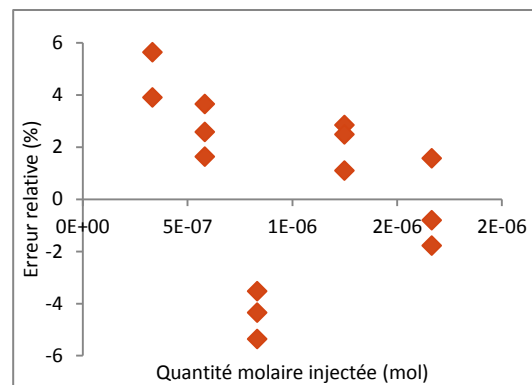
Erreur relative de l'étalonnage du TCD pour l'acétol dans les conditions chromatographique n°1



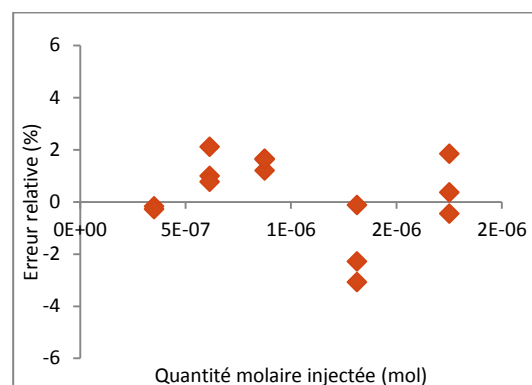
Erreur relative de l'étalonnage du TCD pour l'acétate d'isopropyle dans les conditions chromatographique n°1



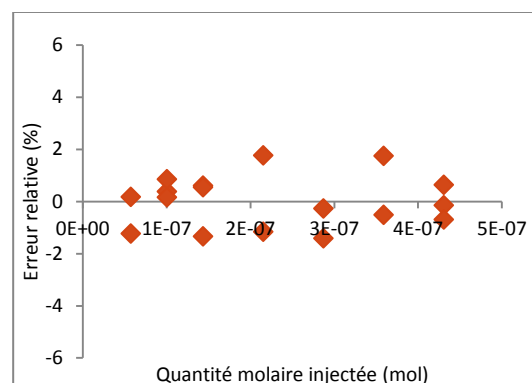
Erreur relative de l'étalonnage du TCD pour le furfural dans les conditions chromatographique n°1

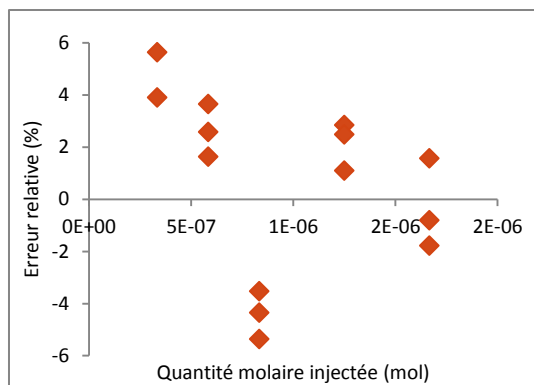


Scatter plot showing the relative error (%) versus the injected molar quantity (mol) for the calibration of the 100% solution. The x-axis ranges from 0E+00 to 2E-06 mol, and the y-axis ranges from -6% to 6%. Data points are represented by red diamonds, showing a general trend of decreasing error as the injected quantity increases, with some scatter at lower quantities.



Scatter plot showing the relative error (%) versus the injected molar quantity (mol) for the calibration of the 100 µL syringe. The plot shows data points for various injected quantities, with a horizontal line at 0% error. The y-axis ranges from -6 to 6, and the x-axis ranges from 0E+00 to 4E-06 mol.

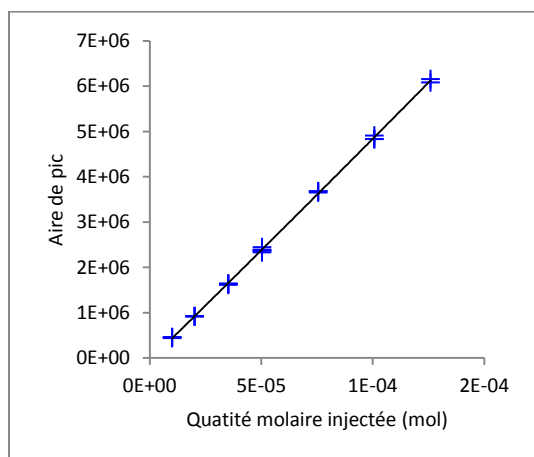




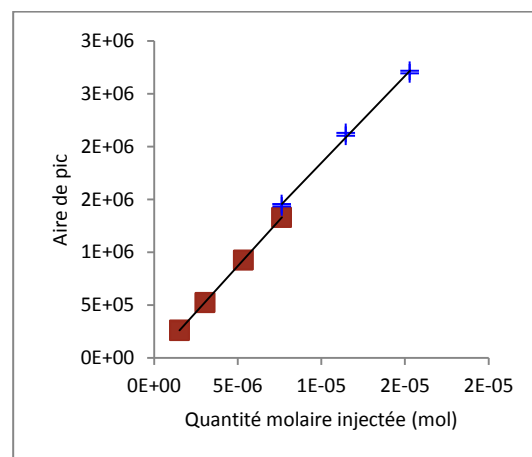
Erreur relative de l'étalonnage du FID pour le phénol dans les conditions chromatographique n°1

Conditions n°2 (20%OV210)

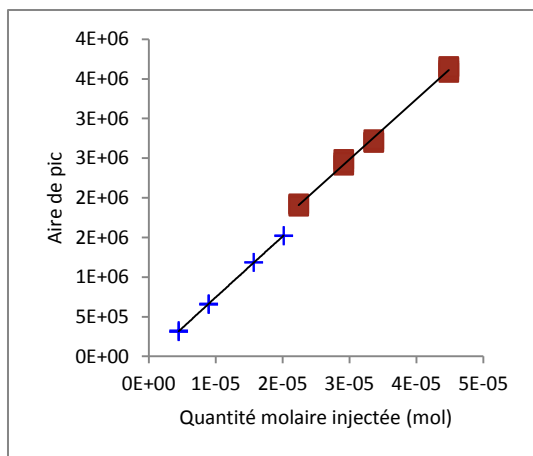
Courbes d'étalonnage du TCD



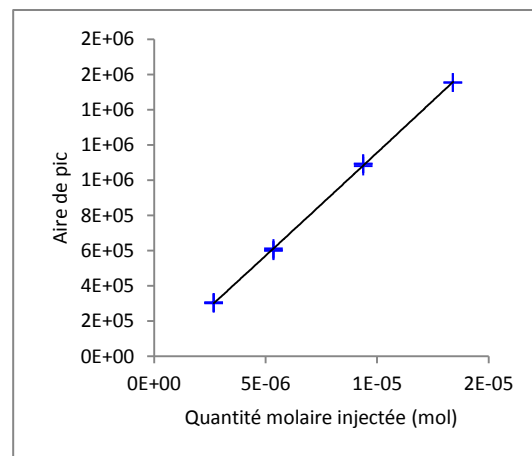
Courbe d'étalonnage du TCD pour l'eau dans les conditions chromatographiques n°2 : aire de pic en fonction de la quantité de produit injectée (en moles)



Courbe d'étalonnage du TCD pour l'acétate d'isopropyle dans les conditions chromatographiques n°2 : aire de pic en fonction de la quantité de produit injectée (en moles)

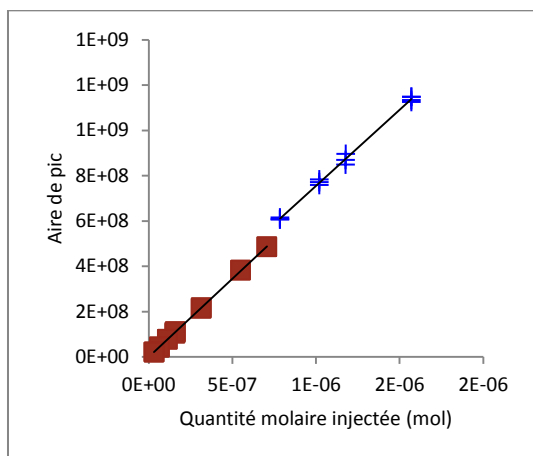


Courbe d'étalonnage du TCD pour le méthanol dans les conditions chromatographiques n°2 : aire de pic en fonction de la quantité de produit injectée (en moles)

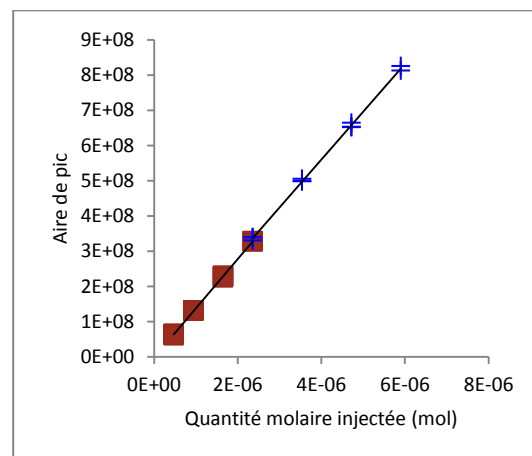


Courbe d'étalonnage du TCD pour le propanal dans les conditions chromatographiques n°2 : aire de pic en fonction de la quantité de produit injectée (en moles)

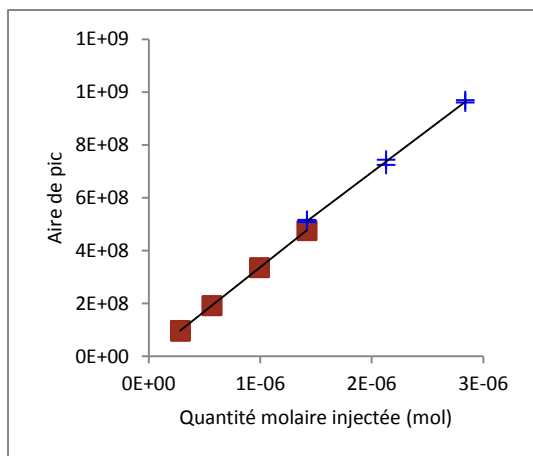
Courbes d'étalonnage du FID



Courbe d'étalonnage du FID pour l'acétate d'isopropyle dans les conditions chromatographiques n°2 : aire de pic en fonction de la quantité de produit injectée (en moles)



Courbe d'étalonnage du FID pour le méthanol dans les conditions chromatographiques n°2 : aire de pic en fonction de la quantité de produit injectée (en moles)



Courbe d'étalonnage du FID pour le propanal dans les conditions chromatographiques n°2 : aire de pic en fonction de la quantité de produit injectée (en moles)

Régressions

Les régressions sont linéaires et l'étalonnage a impliqué deux seringues d'injections. On obtient donc deux droites par composé, avec la même pente et deux ordonnées à l'origine différentes.

Régression pour le TCD

$$n_i = aS + b_k \text{ où } S \text{ est la surface du pic}$$

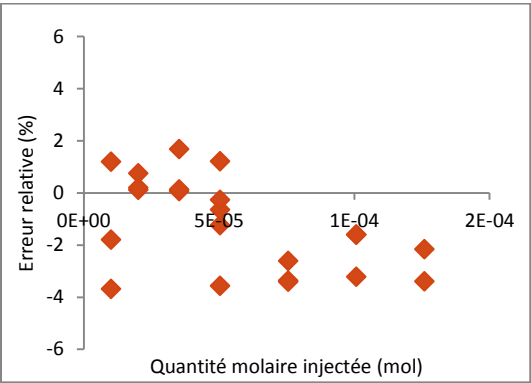
	Eau	Acétate d'isopropyle	Méthanol	Propanal
a	2,04E-11	5,89E-12	1,30E-11	8,54E-12
b1	1,41E-06	3,42E-08	-2,57E-06	1,18E-07
b2	-	1,20E-06	3,63E-07	-

Régression pour le FID

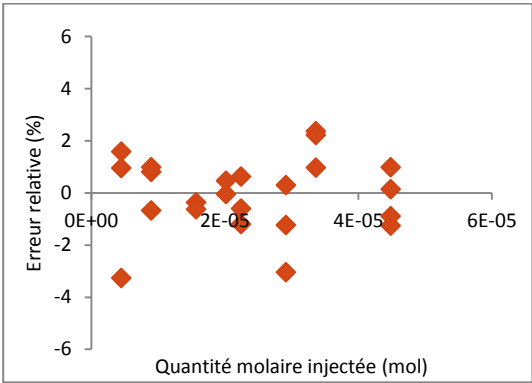
$$n_i = aS + b_k \text{ où } S \text{ est la surface du pic}$$

	Acétate d'isopropyle	Méthanol	Propanal
a	1,46E-15	7,26E-15	3,06E-15
b	-1,20E-07	-1,24E-07	-6,60E-09
1			
b	2,89E-09	1,27E-08	-1,81E-07
2			

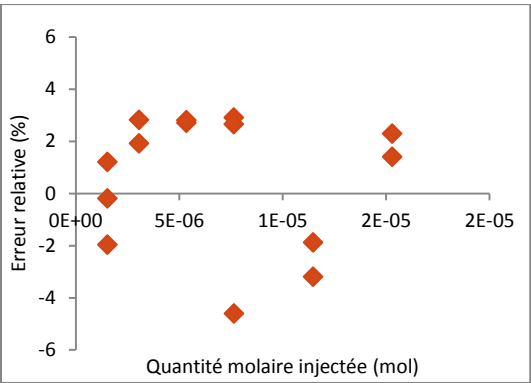
Erreur relative sur le TCD



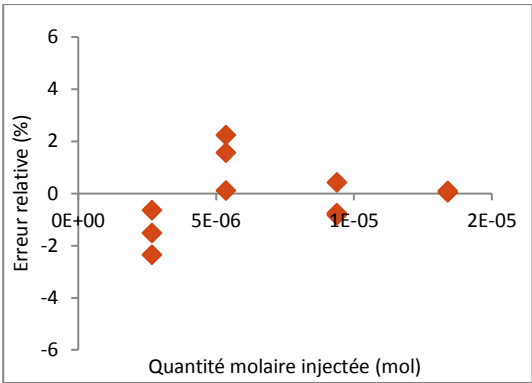
Erreur relative de l'étalonnage du TCD pour l'eau dans les conditions chromatographique n°2



Erreur relative de l'étalonnage du TCD pour le méthanol dans les conditions chromatographique n°2

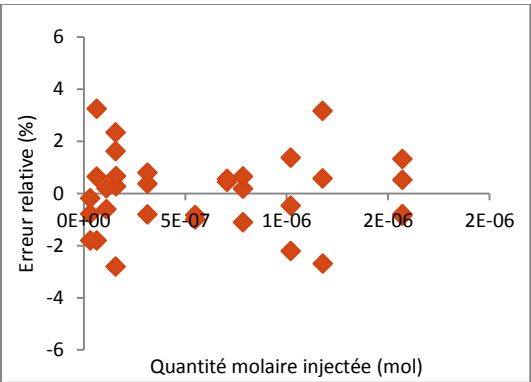


Erreur relative de l'étalonnage du TCD pour l'acétate d'isopropyle dans les conditions chromatographique n°2

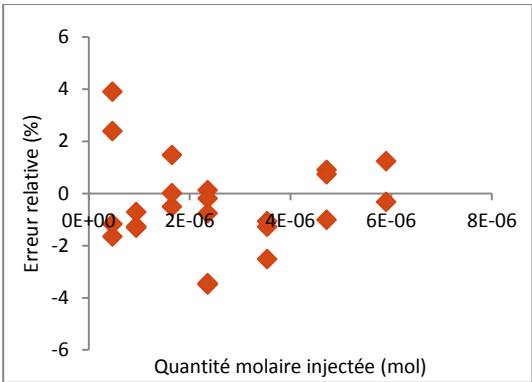


Erreur relative de l'étalonnage du TCD pour le propanal dans les conditions chromatographique n°2

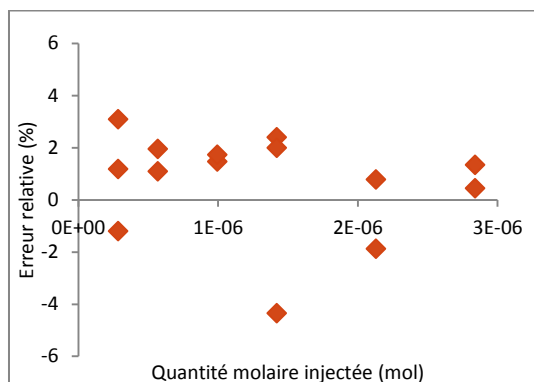
Erreur relative sur le FID



Erreur relative de l'étalonnage du FID pour l'acétate d'isopropyle dans les conditions chromatographique n°2



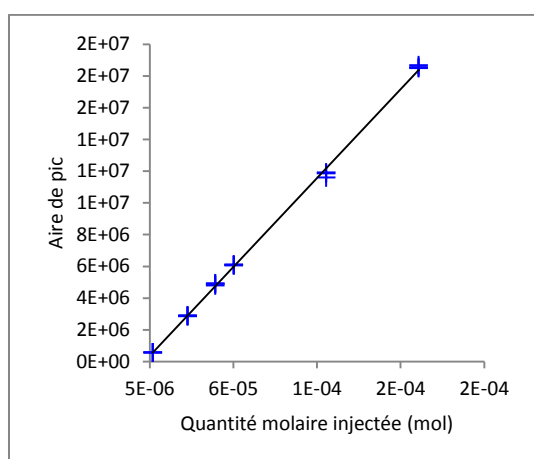
Erreur relative de l'étalonnage du FID pour le méthanol dans les conditions chromatographique n°2



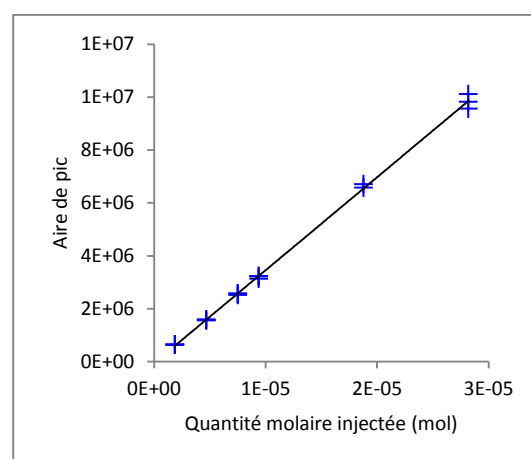
Erreur relative de l'étalonnage du FID pour le propanal dans les conditions chromatographique n°2

Conditions n°3 (30%RTX1)

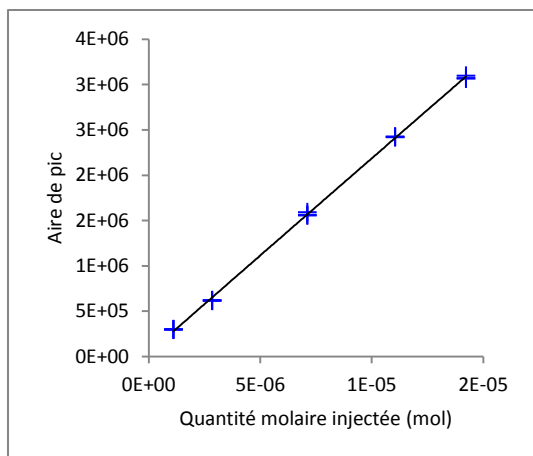
Courbes d'étalonnage du TCD



Courbe d'étalonnage du TCD pour l'eau dans les conditions chromatographiques n°3 : aire de pic en fonction de la quantité de produit injectée (en moles)

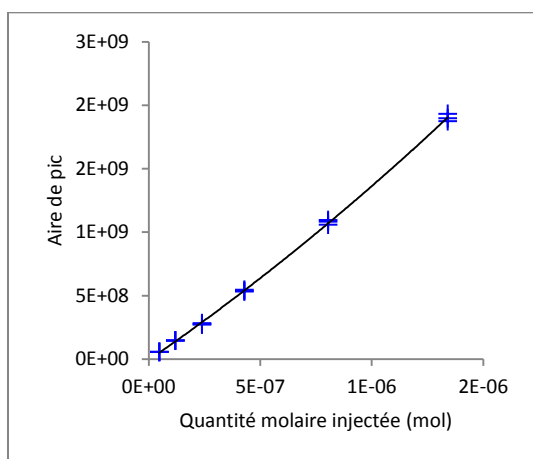


Courbe d'étalonnage du TCD pour le toluène dans les conditions chromatographiques n°3 : aire de pic en fonction de la quantité de produit injectée (en moles)



*Courbe d'étalonnage du TCD pour l'acétol
dans les conditions chromatographiques n°3 :
aire de pic en fonction de la quantité de
produit injectée (en moles)*

Courbes d'étalonnage du FID



*Courbe d'étalonnage du FID pour le toluène
dans les conditions chromatographiques n°3 :
aire de pic en fonction de la quantité de
produit injectée (en moles)*

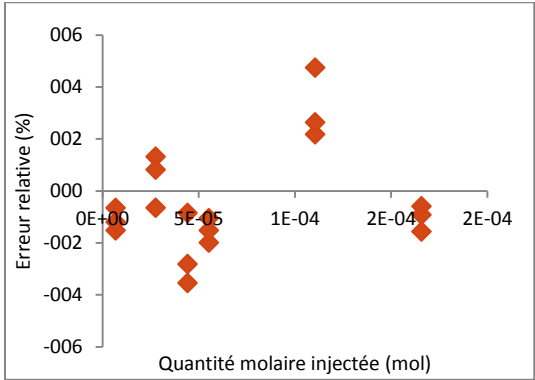
Régressions

Régression pour l'étalonnage du TCD et du FID

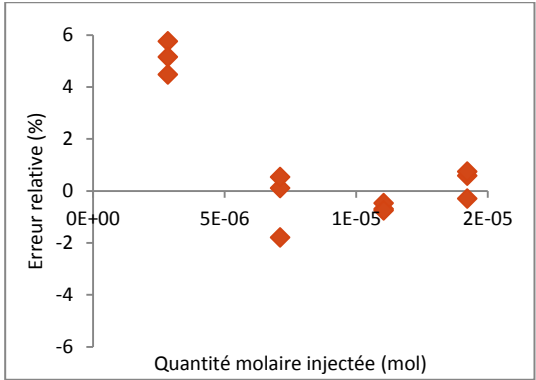
$n_i = aS^2 + bS + c$ où S est la surface du pic

	Eau (TCD)	Toluène (TCD)	Acétol (TCD)	Toluène (FID)
a				-6,45E-26
b	8,92E-12	2,93E-12	4,67E-12	8,26E-16
c	1,78E-06	2,69E-08	-1,95E-07	0,00E+00

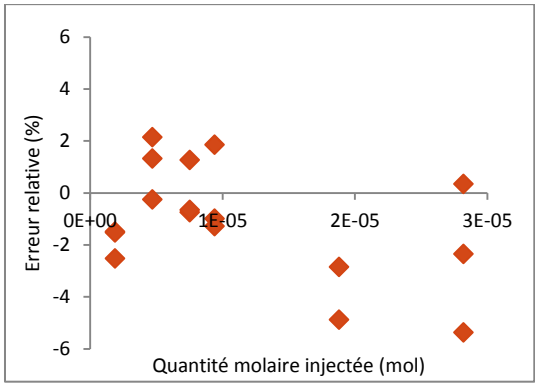
Erreur relative sur le TCD



Erreur relative de l'étalonnage du TCD pour l'eau dans les conditions chromatographique n°3

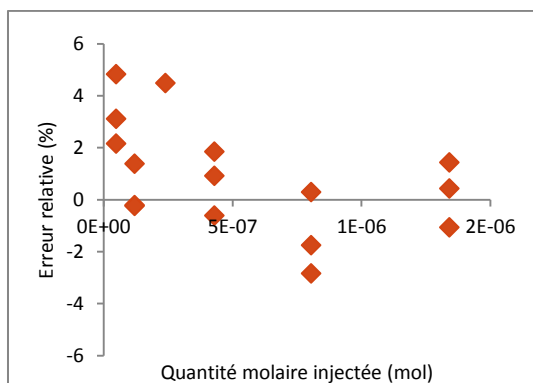


Erreur relative de l'étalonnage du TCD pour le toluène dans les conditions chromatographique n°3



Erreur relative de l'étalonnage du TCD pour le propanal dans les conditions chromatographique n°3

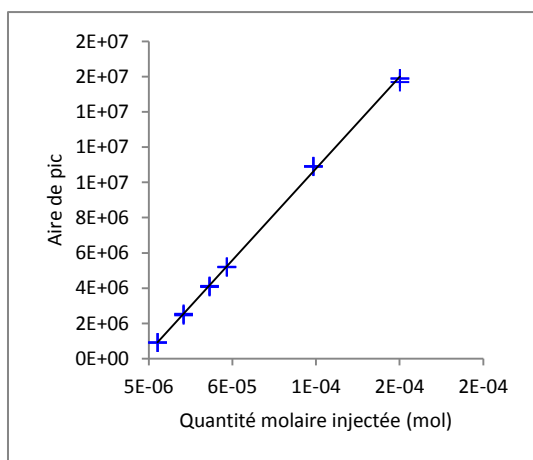
Erreur relative sur le FID



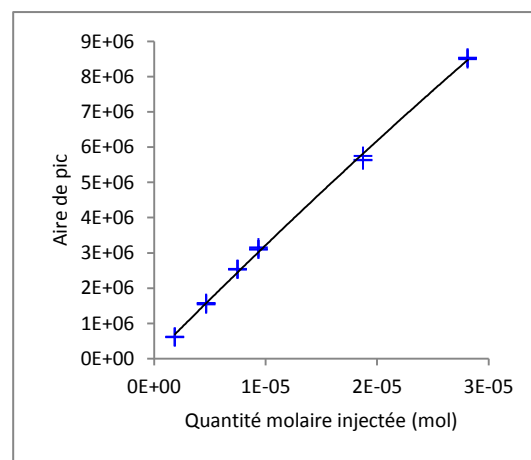
Erreur relative de l'étalonnage du FID pour le toluène dans les conditions chromatographique n°3

Conditions n°4 (20%OV210)

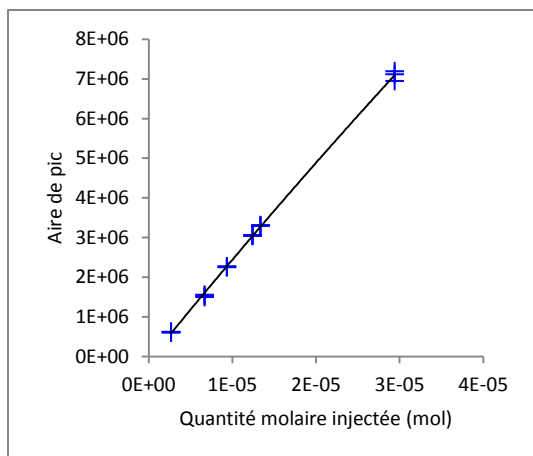
Courbes d'étalonnage du TCD



Courbe d'étalonnage du TCD pour l'eau dans les conditions chromatographiques n°4 : aire de pic en fonction de la quantité de produit injectée (en moles)

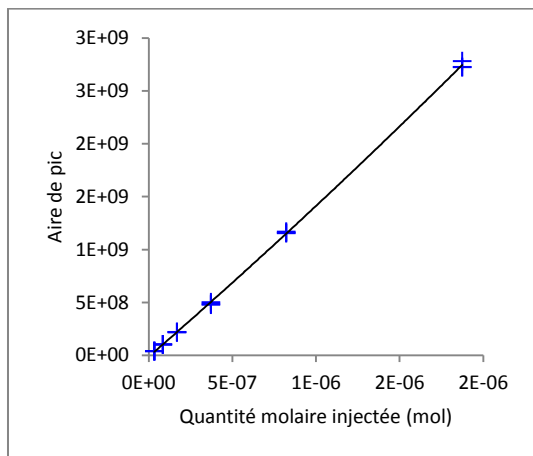


Courbe d'étalonnage du TCD pour le toluène dans les conditions chromatographiques n°4 : aire de pic en fonction de la quantité de produit injectée (en moles)

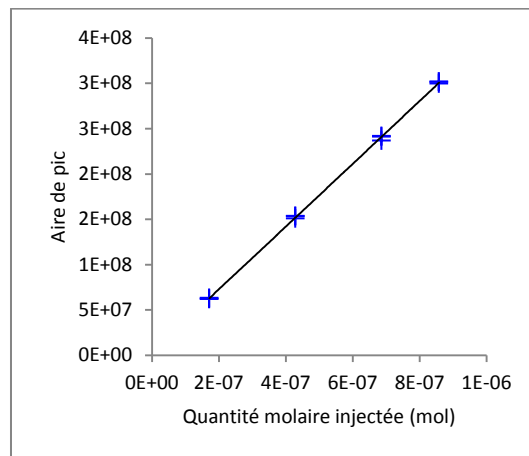


Courbe d'étalonnage du TCD pour le propanal dans les conditions chromatographiques n°4 : aire de pic en fonction de la quantité de produit injectée (en moles)

Courbes d'étalonnage du FID



Courbe d'étalonnage du FID pour le toluène dans les conditions chromatographiques n°4 : aire de pic en fonction de la quantité de produit injectée (en moles)



Courbe d'étalonnage du FID pour le propanal dans les conditions chromatographiques n°4 : aire de pic en fonction de la quantité de produit injectée (en moles)

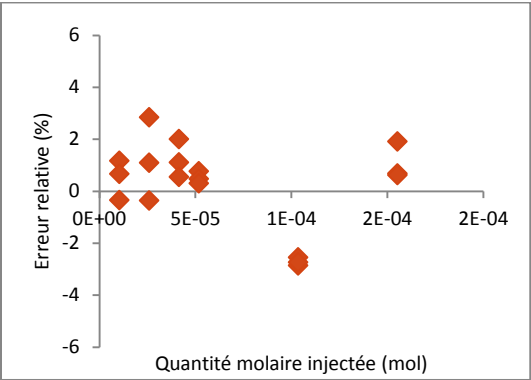
Régressions

Régression pour l'étalonnage du TCD et du FID

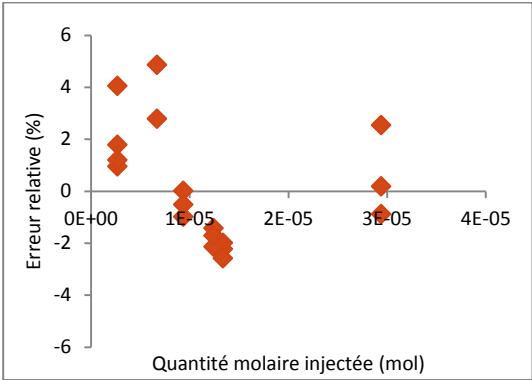
$$n_i = aS^2 + bS + c \quad \text{où } S \text{ est la surface du pic}$$

	Propanal (TCD)	Propanal (FID)	Toluène (TCD)	Toluène (FID)	Eau (TCD)
a			3,0388E-20	-1,71E-26	
b	4,11214E-12	2,89E-15	3,0904E-12	7,26E-16	9,61E-12
c	7,27627E-08	-9,96E-09	-2,5918E-07	9,79E-09	1,45E-06

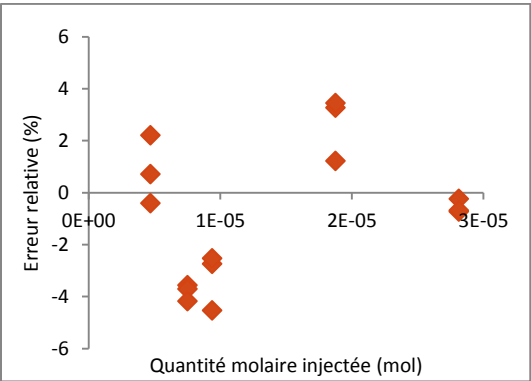
Erreur relative sur le TCD



Erreur relative de l'étalonnage du TCD pour l'eau dans les conditions chromatographique n°4

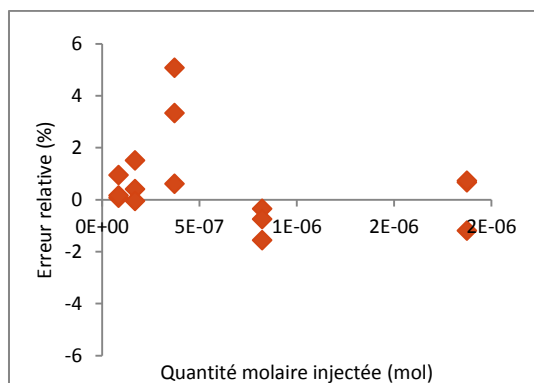


Erreur relative de l'étalonnage du TCD pour le propanal dans les conditions chromatographique n°4

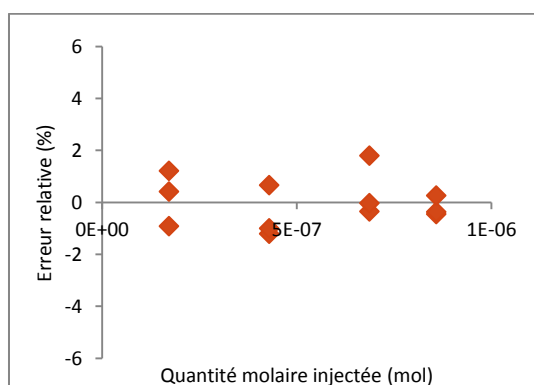


Erreur relative de l'étalonnage du TCD pour le toluène dans les conditions chromatographique n°4

Erreur relative sur le FID



Erreur relative de l'étalonnage du FID pour le toluène dans les conditions chromatographique n°4



Erreur relative de l'étalonnage du FID pour le propanal dans les conditions chromatographique n°4

Annexe G : Résultats expérimentaux des ELL

Données expérimentales d'ELL du système ternaire eau (1) – acétol (2) – toluène (3) à pression atmosphérique

Phase organique						Phase aqueuse					
x1	x2	x3	$u(x1)$	$u(x2)$	$u(x3)$	x1	x2	x3	$u(x1)$	$u(x2)$	$u(x3)$
T = 298,15K ^b											
0,0038	0,0110	0,9852	0,0003	0,0005	0,0005	0,9381	0,0616	0,0003	0,0029	0,0029	0,0000
0,0038	0,0220	0,9742	0,0003	0,0009	0,0010	0,8552	0,1441	0,0007	0,0061	0,0061	0,0000
0,0038	0,0321	0,9641	0,0003	0,0014	0,0014	0,7860	0,2127	0,0014	0,0083	0,0083	0,0001
0,0040	0,0425	0,9535	0,0003	0,0018	0,0018	0,7353	0,2624	0,0022	0,0096	0,0096	0,0001
0,0043	0,0771	0,9185	0,0004	0,0031	0,0031	0,5651	0,4229	0,0120	0,0120	0,0120	0,0006
0,0038	0,1068	0,8894	0,0003	0,0042	0,0042	0,4378	0,5333	0,0289	0,0118	0,0121	0,0013
0,0045	0,1414	0,8541	0,0004	0,0053	0,0053	0,3129	0,6258	0,0614	0,0101	0,0111	0,0029
T = 323,15K ^b											
0,0043	0,0112	0,9845	0,0004	0,0005	0,0005	0,9490	0,0504	0,0006	0,0024	0,0024	0,0000
0,0041	0,0325	0,9634	0,0004	0,0014	0,0014	0,8515	0,1475	0,0010	0,0063	0,0062	0,0000
0,0042	0,0616	0,9343	0,0004	0,0025	0,0026	0,7370	0,2609	0,0021	0,0096	0,0096	0,0001
0,0042	0,0952	0,9005	0,0004	0,0038	0,0038	0,6248	0,3666	0,0086	0,0115	0,0115	0,0004
0,0040	0,1223	0,8737	0,0004	0,0047	0,0047	0,5074	0,4722	0,0204	0,0121	0,0122	0,0009
0,0040	0,1657	0,8303	0,0003	0,0061	0,0061	0,4289	0,5358	0,0353	0,0117	0,0121	0,0016
^b $u(T) = 0,10$ K											

Données expérimentales d'ELL du système ternaire eau (1) – propanal (2) – toluène (3) à pression atmosphérique

Phase organique						Phase aqueuse					
x1	x2	x3	$u(x1)$	$u(x2)$	$u(x3)$	x1	x2	x3	$u(x1)$	$u(x2)$	$u(x3)$
T = 298,15K ^b											
0,0010	0,0987	0,9004	0,0000	0,0040	0,0040	0,9899	0,0099	0,0002	0,0005	0,0005	0,00001
0,0013	0,2288	0,7699	0,0001	0,0079	0,0080	0,9789	0,0208	0,0003	0,0010	0,0010	0,00001
0,0024	0,4221	0,5754	0,0001	0,0110	0,0110	0,9621	0,0373	0,0005	0,0018	0,0018	0,00002
0,0919	0,5860	0,3221	0,0035	0,0102	0,0091	0,9398	0,0596	0,0006	0,0028	0,0027	0,00002
0,1468	0,6895	0,1637	0,0056	0,0088	0,0056	0,9225	0,0773	0,0002	0,0035	0,0035	0,00001
T = 313,15K ^b											
0,0002	0,0849	0,9149	0,00001	0,0035	0,0035	0,9943	0,0056	0,0001	0,0003	0,0003	0,00000
0,0002	0,2397	0,7601	0,00001	0,0082	0,0082	0,9856	0,0142	0,0002	0,0007	0,0007	0,00001
0,0003	0,4421	0,5577	0,00001	0,0111	0,0111	0,9708	0,0290	0,0002	0,0014	0,0014	0,00001
0,0634	0,6228	0,3139	0,00253	0,0100	0,0092	0,9541	0,0456	0,0003	0,0021	0,0021	0,00001
0,1258	0,7180	0,1561	0,00496	0,0083	0,0055	0,9410	0,0587	0,0003	0,0027	0,0027	0,00001
^b $u(T) = 0,10$ K											

Données expérimentales d'ELL du système ternaire eau (1) – acétol (2) – acétate d'isopropyle (3) à pression atmosphérique

Phase organique						Phase aqueuse					
x1	x2	x3	<i>u(x1)</i>	<i>u(x2)</i>	<i>u(x3)</i>	x1	x2	x3	<i>u(x1)</i>	<i>u(x2)</i>	<i>u(x3)</i>
T = 298,15K ^b											
0,0555	0,0236	0,9209	<i>0,0019</i>	<i>0,0008</i>	<i>0,0023</i>	0,9546	0,0405	0,0049	<i>0,0017</i>	<i>0,0016</i>	<i>0,0002</i>
0,0855	0,0614	0,8530	<i>0,0028</i>	<i>0,0021</i>	<i>0,0039</i>	0,8884	0,1035	0,0081	<i>0,0039</i>	<i>0,0038</i>	<i>0,0003</i>
0,0916	0,0618	0,8466	<i>0,0030</i>	<i>0,0021</i>	<i>0,0040</i>	0,8853	0,1072	0,0075	<i>0,0040</i>	<i>0,0039</i>	<i>0,0003</i>
0,0890	0,1470	0,7640	<i>0,0028</i>	<i>0,0045</i>	<i>0,0056</i>	0,7864	0,1994	0,0142	<i>0,0066</i>	<i>0,0065</i>	<i>0,0005</i>
0,1315	0,2036	0,6649	<i>0,0039</i>	<i>0,0057</i>	<i>0,0069</i>	0,7410	0,2391	0,0199	<i>0,0076</i>	<i>0,0073</i>	<i>0,0007</i>
T = 323,15K ^b											
0,1032	0,0293	0,8675	<i>0,0034</i>	<i>0,0010</i>	<i>0,0038</i>	0,9581	0,0374	0,0045	<i>0,0016</i>	<i>0,0015</i>	<i>0,0002</i>
0,1201	0,0664	0,8135	<i>0,0038</i>	<i>0,0022</i>	<i>0,0048</i>	0,9045	0,0882	0,0073	<i>0,0034</i>	<i>0,0033</i>	<i>0,0003</i>
0,1223	0,1045	0,7732	<i>0,0038</i>	<i>0,0033</i>	<i>0,0054</i>	0,8490	0,1410	0,0100	<i>0,0051</i>	<i>0,0049</i>	<i>0,0004</i>
0,1395	0,1625	0,6980	<i>0,0042</i>	<i>0,0048</i>	<i>0,0065</i>	0,7877	0,1979	0,0144	<i>0,0066</i>	<i>0,0064</i>	<i>0,0005</i>
0,2380	0,2408	0,5211	<i>0,0062</i>	<i>0,0062</i>	<i>0,0077</i>	0,7155	0,2604	0,0241	<i>0,0080</i>	<i>0,0077</i>	<i>0,0009</i>

^bu(T) = 0,10 K

Données expérimentales d'ELL du système ternaire eau (1) – furfural (2) – acétate d'isopropyle (3) à pression atmosphérique

Phase organique						Phase aqueuse					
x1	x2	x3	<i>u(x1)</i>	<i>u(x2)</i>	<i>u(x3)</i>	x1	x2	x3	<i>u(x1)</i>	<i>u(x2)</i>	<i>u(x3)</i>
T = 298,15K ^b											
0,0747	0,1192	0,8061	<i>0,0026</i>	<i>0,0023</i>	<i>0,0037</i>	0,9941	0,0022	0,0037	<i>0,0003</i>	<i>0,0001</i>	<i>0,0002</i>
0,0724	0,2480	0,6796	<i>0,0025</i>	<i>0,0040</i>	<i>0,0048</i>	0,9905	0,0045	0,0050	<i>0,0004</i>	<i>0,0002</i>	<i>0,0003</i>
0,0909	0,3671	0,5419	<i>0,0030</i>	<i>0,0049</i>	<i>0,0054</i>	0,9897	0,0064	0,0040	<i>0,0004</i>	<i>0,0003</i>	<i>0,0002</i>
0,1270	0,5086	0,3644	<i>0,0040</i>	<i>0,0053</i>	<i>0,0051</i>	0,9866	0,0097	0,0037	<i>0,0005</i>	<i>0,0004</i>	<i>0,0002</i>
0,1520	0,6107	0,2373	<i>0,0047</i>	<i>0,0053</i>	<i>0,0040</i>	0,9857	0,0116	0,0027	<i>0,0006</i>	<i>0,0005</i>	<i>0,0001</i>
0,1591	0,7275	0,1134	<i>0,0049</i>	<i>0,0051</i>	<i>0,0022</i>	0,9848	0,0137	0,0015	<i>0,0006</i>	<i>0,0005</i>	<i>0,0001</i>
T = 323,15K ^b											
0,0868	0,1233	0,7899	<i>0,0030</i>	<i>0,0023</i>	<i>0,0040</i>	0,9943	0,0024	0,0033	<i>0,0002</i>	<i>0,0001</i>	<i>0,0002</i>
0,0890	0,2251	0,6859	<i>0,0030</i>	<i>0,0037</i>	<i>0,0048</i>	0,9925	0,0043	0,0033	<i>0,0003</i>	<i>0,0002</i>	<i>0,0002</i>
0,1431	0,3509	0,5060	<i>0,0045</i>	<i>0,0048</i>	<i>0,0056</i>	0,9904	0,0068	0,0029	<i>0,0004</i>	<i>0,0003</i>	<i>0,0002</i>
0,1747	0,5123	0,3130	<i>0,0052</i>	<i>0,0055</i>	<i>0,0048</i>	0,9878	0,0097	0,0025	<i>0,0005</i>	<i>0,0004</i>	<i>0,0001</i>
0,1985	0,5822	0,2193	<i>0,0058</i>	<i>0,0058</i>	<i>0,0038</i>	0,9856	0,0124	0,0020	<i>0,0006</i>	<i>0,0005</i>	<i>0,0001</i>
0,2217	0,6728	0,1055	<i>0,0064</i>	<i>0,0062</i>	<i>0,0021</i>	0,9838	0,0150	0,0012	<i>0,0006</i>	<i>0,0006</i>	<i>0,0001</i>

^bu(T) = 0,10 K

*Données expérimentales d'ELL du système ternaire eau (1) – gaïacol (2) – acétate d'isopropyle (3)
à pression atmosphérique*

Phase organique						Phase aqueuse					
x1	x2	x3	<i>u</i> (x1)	<i>u</i> (x2)	<i>u</i> (x3)	x1	x2	x3	<i>u</i> (x1)	<i>u</i> (x2)	<i>u</i> (x3)
T = 298,15K ^b											
0,0980	0,1031	0,7989	0,0034	0,0035	0,0048	0,9951	0,0004	0,0045	0,0002	0,00002	0,00024
0,0961	0,2291	0,6748	0,0033	0,0067	0,0069	0,9952	0,0009	0,0039	0,0002	0,00004	0,00021
0,1084	0,3683	0,5233	0,0038	0,0088	0,0082	0,9956	0,0015	0,0029	0,0002	0,00006	0,00016
0,1199	0,5063	0,3739	0,0043	0,0095	0,0079	0,9962	0,0019	0,0019	0,0002	0,00008	0,00010
0,1408	0,6249	0,2343	0,0052	0,0090	0,0061	0,9963	0,0025	0,0013	0,0002	0,00010	0,00007
0,1533	0,7068	0,1399	0,0059	0,0083	0,0041	0,9958	0,0034	0,0008	0,0002	0,00014	0,00004
T = 323,15K ^b											
0,0816	0,1242	0,7942	0,0029	0,0042	0,0050	0,9960	0,0006	0,0035	0,0002	0,00002	0,00018
0,1013	0,2029	0,6959	0,0035	0,0062	0,0066	0,9962	0,0009	0,0029	0,0002	0,00004	0,00015
0,1245	0,3308	0,5447	0,0042	0,0084	0,0079	0,9960	0,0015	0,0024	0,0002	0,00006	0,00013
0,1727	0,4833	0,3440	0,0058	0,0096	0,0073	0,9959	0,0023	0,0018	0,0002	0,00010	0,00010
0,1593	0,5898	0,2508	0,0057	0,0093	0,0062	0,9960	0,0026	0,0014	0,0002	0,00011	0,00007
0,1817	0,6528	0,1655	0,0066	0,0091	0,0046	0,9960	0,0033	0,0007	0,0002	0,00014	0,00004
^a <i>u</i> (P) = 1,0 kPa, ^b <i>u</i> (T) = 0,10 K											

*Données expérimentales d'ELL du système ternaire eau (1) – méthanol (2) – acétate d'isopropyle
(3) à pression atmosphérique*

Phase organique						Phase aqueuse					
x1	x2	x3	<i>u</i> (x1)	<i>u</i> (x2)	<i>u</i> (x3)	x1	x2	x3	<i>u</i> (x1)	<i>u</i> (x2)	<i>u</i> (x3)
T = 298,15K ^b											
0,0897	0,0126	0,8977	0,0025	0,0003	0,0026	0,9753	0,0201	0,0046	0,0008	0,0007	0,0002
0,1002	0,0346	0,8652	0,0028	0,0007	0,0029	0,9475	0,0469	0,0056	0,0016	0,0015	0,0002
0,1179	0,0747	0,8074	0,0032	0,0014	0,0034	0,9043	0,0894	0,0063	0,0029	0,0027	0,0002
0,1604	0,1249	0,7147	0,0041	0,0022	0,0043	0,8534	0,1368	0,0099	0,0041	0,0039	0,0003
0,2435	0,2102	0,5463	0,0056	0,0035	0,0052	0,7755	0,2055	0,0190	0,0057	0,0054	0,0005
0,3612	0,2813	0,3575	0,0070	0,0047	0,0049	0,6982	0,2587	0,0431	0,0069	0,0062	0,0011
T = 323,15K ^b											
0,1334	0,0181	0,8485	0,0036	0,0004	0,0036	0,9773	0,0191	0,0036	0,0007	0,0006	0,0001
0,1579	0,0469	0,7952	0,0041	0,0009	0,0041	0,9530	0,0443	0,0027	0,0015	0,0014	0,0001
0,1817	0,0956	0,7228	0,0046	0,0018	0,0046	0,9103	0,0852	0,0045	0,0027	0,0026	0,0001
0,2140	0,1498	0,6362	0,0051	0,0026	0,0050	0,8642	0,1285	0,0072	0,0039	0,0037	0,0002
0,3354	0,2332	0,4313	0,0068	0,0040	0,0053	0,7819	0,1959	0,0222	0,0056	0,0052	0,0006
0,4264	0,2730	0,3006	0,0075	0,0049	0,0046	0,7146	0,2371	0,0483	0,0066	0,0058	0,0013
^b <i>u</i> (T) = 0,10 K											

Données expérimentales d'ELL du système ternaire eau (1) – phénol (2) – acétate d'isopropyle (3) à pression atmosphérique

Phase organique						Phase aqueuse					
x1	x2	x3	<i>u(x1)</i>	<i>u(x2)</i>	<i>u(x3)</i>	x1	x2	x3	<i>u(x1)</i>	<i>u(x2)</i>	<i>u(x3)</i>
T = 323,15K ^b											
0,1308	0,1012	0,7680	0,0043	0,0028	0,0051	0,9966	0,0007	0,0027	0,0002	0,0000	0,00014
0,1554	0,2172	0,6275	0,0049	0,0051	0,0064	0,9961	0,0016	0,0023	0,0002	0,0001	0,00012
0,2513	0,3360	0,4127	0,0071	0,0069	0,0066	0,9946	0,0039	0,0015	0,0002	0,0002	0,00008
0,3311	0,4303	0,2386	0,0086	0,0083	0,0049	0,9915	0,0075	0,0010	0,0004	0,0003	0,00005
0,4782	0,4117	0,1101	0,0101	0,0093	0,0028	0,9874	0,0119	0,0007	0,0005	0,0005	0,00004
0,6132	0,3490	0,0378	0,0099	0,0095	0,0011	0,9843	0,0154	0,0003	0,0007	0,0007	0,00002
^b _u (T) = 0,10 K											

Données expérimentales d'ELL du système ternaire eau (1) – propanal (2) – acétate d'isopropyle (3) à pression atmosphérique

Phase organique						Phase aqueuse					
x1	x2	x3	<i>u(x1)</i>	<i>u(x2)</i>	<i>u(x3)</i>	x1	x2	x3	<i>u(x1)</i>	<i>u(x2)</i>	<i>u(x3)</i>
T = 298,15K ^b											
0,1001	0,0780	0,8220	0,0023	0,0013	0,0027	0,9896	0,0064	0,0040	0,0003	0,0002	0,00011
0,1099	0,1826	0,7075	0,0024	0,0027	0,0035	0,9786	0,0173	0,0041	0,0005	0,0005	0,00012
0,1574	0,3227	0,5199	0,0033	0,0039	0,0042	0,9663	0,0298	0,0039	0,0009	0,0008	0,00011
0,1626	0,4856	0,3518	0,0034	0,0045	0,0038	0,9518	0,0451	0,0031	0,0012	0,0012	0,00009
0,1906	0,5875	0,2220	0,0039	0,0046	0,0029	0,9382	0,0594	0,0023	0,0016	0,0015	0,00006
0,2398	0,6716	0,0886	0,0048	0,0049	0,0014	0,9162	0,0821	0,0017	0,0021	0,0021	0,00005
T = 313,15K ^b											
0,1213	0,0776	0,8010	0,0027	0,0013	0,0030	0,9917	0,0049	0,0034	0,0002	0,0001	0,00010
0,1505	0,1926	0,6569	0,0032	0,0028	0,0039	0,9864	0,0119	0,0017	0,0004	0,0003	0,00005
0,1655	0,3420	0,4926	0,0034	0,0040	0,0042	0,9724	0,0243	0,0033	0,0007	0,0006	0,00009
0,1692	0,4992	0,3316	0,0035	0,0045	0,0037	0,9621	0,0354	0,0025	0,0010	0,0009	0,00007
0,1967	0,5895	0,2138	0,0040	0,0046	0,0028	0,9566	0,0418	0,0016	0,0011	0,0011	0,00005
0,2269	0,6842	0,0890	0,0046	0,0048	0,0014	0,9396	0,0596	0,0009	0,0015	0,0015	0,00002
^b _u (T) = 0,10 K											

Annexe H : Calcul d'incertitudes sur les compositions molaires

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3}$$

$$u^2(x_1) = \left(\frac{\delta x_1}{\delta n_1}\right)^2_{n_2 n_3} u^2(n_1) + \left(\frac{\delta x_1}{\delta n_2}\right)^2_{n_1 n_3} u^2(n_2) + \left(\frac{\delta x_1}{\delta n_3}\right)^2_{n_1 n_2} u^2(n_3)$$

$$u^2(x_1) = \left(\frac{1}{n_1 + n_2 + n_3} - \frac{n_1}{(n_1 + n_2 + n_3)^2}\right)^2 u^2(n_1) + \left(-\frac{n_1}{(n_1 + n_2 + n_3)^2}\right)^2 u^2(n_2) + \left(-\frac{n_1}{(n_1 + n_2 + n_3)^2}\right)^2 u^2(n_3)$$

$$u^2(x_1) = \left(\frac{(n_2 + n_3) n_1}{(n_1 + n_2 + n_3)^2}\right)^2 \frac{u^2(n_1)}{n_1^2} + \left(\frac{n_1 n_2}{(n_1 + n_2 + n_3)^2}\right)^2 \frac{u^2(n_2)}{n_2^2} + \left(-\frac{n_1 n_3}{(n_1 + n_2 + n_3)^2}\right)^2 \frac{u^2(n_3)}{n_3^2}$$

$$u^2(x_1) = x_1^2 (1 - x_1)^2 \left(\frac{u(n_1)}{n_1}\right)^2 + x_1^2 x_2^2 \left(\frac{u(n_2)}{n_2}\right)^2 + x_1^2 x_3^2 \left(\frac{u(n_3)}{n_3}\right)^2$$

$$\frac{u(x_1)}{x_1} = \sqrt{(1 - x_1)^2 \left(\frac{u(n_1)}{n_1}\right)^2 + x_2^2 \left(\frac{u(n_2)}{n_2}\right)^2 + x_3^2 \left(\frac{u(n_3)}{n_3}\right)^2}$$

Avec $\frac{u(n_1)}{n_1}$ l'incertitude type relative des quantités molaires mesurées par GC.

Les incertitudes sur x_2 et x_3 sont calculées de la même manière.

$$\frac{u(n_i)}{n_i} = \frac{\Delta n_i}{n_i} \frac{1}{\sqrt{3}}$$

Pour les $\Delta n_i/n_i$ la valeur maximale de l'erreur relative observée lors de l'étalonnage est prise en considération.

De même :

$$K_i = \frac{x_i^I}{x_i^{II}}$$

$$\frac{u(K_i)}{K_i} = \sqrt{\left(\frac{u(x_i^I)}{x_i^I}\right)^2 + \left(\frac{u(x_i^{II})}{x_i^{II}}\right)^2}$$

Annexe I : Données ELL calculées

Données d'ELL binaires calculées par les modèles UNIQUAC et NRTL pour le système furfural(1)-eau(2) à pression atmosphérique, avec la différence absolue moyenne calculées par rapport aux données de la littérature

Température (K)	UNIQUAC				NRTL			
	phase organique		phase aqueuse		phase organique		phase aqueuse	
	x1	x2	x1	x2	x1	x2	x1	x2
273,15	0,8433	0,1567	0,0172	0,9828	0,8549	0,1451	0,0139	0,9861
283,15	0,8212	0,1788	0,0168	0,9832	0,8259	0,1741	0,0149	0,9851
293,03	0,7969	0,2031	0,0169	0,9831	0,7954	0,2046	0,0161	0,9839
293,15	0,7965	0,2035	0,0169	0,9831	0,7950	0,2050	0,0161	0,9839
303,15	0,7692	0,2308	0,0173	0,9827	0,7628	0,2372	0,0175	0,9825
303,39	0,7685	0,2315	0,0174	0,9826	0,7620	0,2380	0,0175	0,9825
313,15	0,7391	0,2609	0,0182	0,9818	0,7296	0,2704	0,0190	0,9810
313,67	0,7375	0,2625	0,0183	0,9817	0,7279	0,2721	0,0191	0,9809
323,15	0,7062	0,2938	0,0196	0,9804	0,6961	0,3039	0,0207	0,9793
323,73	0,7042	0,2958	0,0197	0,9803	0,6941	0,3059	0,0208	0,9792
333,15	0,6701	0,3299	0,0215	0,9785	0,6624	0,3376	0,0226	0,9774
333,41	0,6691	0,3309	0,0215	0,9785	0,6616	0,3384	0,0226	0,9774
343,15	0,6307	0,3693	0,0241	0,9759	0,6289	0,3711	0,0246	0,9754
343,64	0,6287	0,3713	0,0242	0,9758	0,6273	0,3727	0,0247	0,9753
353,15	0,5877	0,4123	0,0276	0,9724	0,5957	0,4043	0,0270	0,9730
353,51	0,5860	0,4140	0,0277	0,9723	0,5945	0,4055	0,0271	0,9729
363,15	0,5405	0,4595	0,0324	0,9676	0,5629	0,4371	0,0296	0,9704
363,27	0,5399	0,4601	0,0325	0,9675	0,5625	0,4375	0,0296	0,9704
AAD	0,0055	0,0055	0,0009	0,0009	0,0091	0,0090	0,0013	0,0013

Données d'ELL binaires calculées par les modèles UNIQUAC et NRTL pour le système gaïacol(1)-eau(2) à pression atmosphérique, avec la différence absolue moyenne calculées par rapport aux données de la littérature

Température (K)	UNIQUAC				NRTL			
	phase organique		phase aqueuse		phase organique		phase aqueuse	
	x1	x2	x1	x2	x1	x2	x1	x2
298,15	0,7544	0,2456	0,0039	0,9961	0,7577	0,2423	0,0036	0,9964
303,15	0,7368	0,2632	0,0038	0,9962	0,7359	0,2641	0,0037	0,9963
308,15	0,7172	0,2828	0,0037	0,9963	0,7142	0,2858	0,0038	0,9962
313,15	0,6957	0,3043	0,0038	0,9962	0,6927	0,3073	0,0039	0,9961
318,15	0,6721	0,3279	0,0039	0,9961	0,6716	0,3284	0,0040	0,9960
323,15	0,6465	0,3535	0,0041	0,9959	0,6508	0,3492	0,0041	0,9959
AAD	0,0024	0,0024	0,0001	0,0001	0,0038	0,0038	0,0000	0,0000

Données d'ELL binaires calculées par les modèles UNIQUAC et NRTL pour le système acétate d'isopropyle(1)-eau(2) à pression atmosphérique, avec la différence absolue moyenne calculées par rapport aux données de la littérature

Température (K)	UNIQUAC				NRTL			
	phase organique		phase aqueuse		phase organique		phase aqueuse	
	x1	x2	x1	x2	x1	x2	x1	x2
282,15	0,9272	0,0728	0,0060	0,9940	0,9274	0,0726	0,0058	0,9942
293,05	0,9185	0,0815	0,0051	0,9949	0,9181	0,0819	0,0051	0,9949
302,84	0,9100	0,0900	0,0045	0,9955	0,9094	0,0906	0,0046	0,9954
312,94	0,9007	0,0993	0,0041	0,9959	0,9000	0,1000	0,0041	0,9959
323,14	0,8908	0,1092	0,0037	0,9963	0,8903	0,1097	0,0038	0,9962
335,33	0,8782	0,1218	0,0034	0,9966	0,8784	0,1216	0,0034	0,9966
347,73	0,8647	0,1353	0,0031	0,9969	0,8660	0,1340	0,0031	0,9969
AAD	0,0026	0,0034	0,0001	0,0001	0,0028	0,0024	0,0001	0,0001

Données d'ELL binaires calculées par les modèles UNIQUAC et NRTL pour le système phénol(1)-eau(2) à pression atmosphérique, avec la différence absolue moyenne calculées par rapport aux données de la littérature

Température (K)	UNIQUAC				NRTL			
	phase organique		phase aqueuse		phase organique		phase aqueuse	
	x1	x2	x1	x2	x1	x2	x1	x2
273,15	0,3750	0,6250	0,0067	0,9933	0,3644	0,6356	0,0094	0,9906
283,14	0,3515	0,6485	0,0090	0,9910	0,3500	0,6500	0,0112	0,9888
293,14	0,3268	0,6732	0,0120	0,9880	0,3295	0,6705	0,0135	0,9865
298,09	0,3141	0,6859	0,0138	0,9862	0,3174	0,6826	0,0149	0,9851
303,13	0,3007	0,6993	0,0159	0,9841	0,3039	0,6961	0,0166	0,9834
308,09	0,2871	0,7129	0,0184	0,9816	0,2896	0,7104	0,0184	0,9816
313,13	0,2727	0,7273	0,0213	0,9787	0,2740	0,7260	0,0207	0,9793
318,09	0,2579	0,7421	0,0247	0,9753	0,2576	0,7424	0,0233	0,9767
323,13	0,2420	0,7580	0,0288	0,9712	0,2398	0,7602	0,0266	0,9734
328,09	0,2254	0,7746	0,0338	0,9662	0,2210	0,7790	0,0305	0,9695
333,12	0,2070	0,7930	0,0401	0,9599	0,2004	0,7996	0,0357	0,9643
335,12	0,1992	0,8008	0,0431	0,9569	0,1916	0,8084	0,0383	0,9617
337,12	0,1910	0,8090	0,0465	0,9535	0,1825	0,8175	0,0411	0,9589
339,12	0,1822	0,8178	0,0504	0,9496	0,1728	0,8272	0,0445	0,9555
340,12	0,1776	0,8224	0,0526	0,9474	0,1677	0,8323	0,0464	0,9536
341,12	0,1728	0,8272	0,0550	0,9450	0,1624	0,8376	0,0484	0,9516
AAD	0,0145	0,0112	0,0050	0,0059	0,0097	0,0078	0,0038	0,0052

Données d'ELL binaires calculées par les modèles UNIQUAC et NRTL pour le système propanal(1)-eau(2) à pression atmosphérique, avec la différence absolue moyenne calculées par rapport aux données de la littérature

Température (K)	UNIQUAC				NRTL			
	phase organique		phase aqueuse		phase organique		phase aqueuse	
	x1	x2	x1	x2	x1	x2	x1	x2
288,00	0,6061	0,3939	0,2129	0,7871	0,6031	0,3969	0,2265	0,7735
293,14	0,6494	0,3506	0,1703	0,8297	0,6495	0,3505	0,1797	0,8203
298,14	0,6762	0,3238	0,1435	0,8565	0,6812	0,3188	0,1483	0,8517
303,14	0,6948	0,3052	0,1241	0,8759	0,7053	0,2947	0,1249	0,8751
313,15	0,7183	0,2817	0,0977	0,9023	0,7399	0,2601	0,0923	0,9077
AAD	0,0129	0,0139	0,0089	0,0096	0,0071	0,0071	0,0078	0,0078

Données d'ELL binaires calculées par les modèles UNIQUAC et NRTL pour le système toluène(1)-eau(2) à pression atmosphérique, avec la différence absolue moyenne calculées par rapport aux données de la littérature

Température (K)	UNIQUAC				NRTL			
	phase organique		phase aqueuse		phase organique		phase aqueuse	
	x1	x2	x1	x2	x1	x2	x1	x2
273,15	0,9977	0,0023	0,0002	0,9998	0,9976	0,0024	0,0002	0,9998
282,65	0,9970	0,0030	0,0002	0,9998	0,9970	0,0030	0,0002	0,9998
292,95	0,9962	0,0038	0,0002	0,9998	0,9962	0,0038	0,0002	0,9998
302,85	0,9953	0,0047	0,0002	0,9998	0,9953	0,0047	0,0002	0,9998
312,75	0,9942	0,0058	0,0002	0,9998	0,9942	0,0058	0,0002	0,9998
323,15	0,9929	0,0071	0,0002	0,9998	0,9929	0,0071	0,0002	0,9998
333,25	0,9915	0,0085	0,0002	0,9998	0,9915	0,0085	0,0002	0,9998
343,55	0,9898	0,0102	0,0002	0,9998	0,9898	0,0102	0,0002	0,9998
354,15	0,9879	0,0121	0,0002	0,9998	0,9879	0,0121	0,0002	0,9998
363,35	0,9860	0,0140	0,0002	0,9998	0,9860	0,0140	0,0002	0,9998
AAD	0,0003	0,0003	0,0000	0,0000	0,0003	0,0003	0,0000	0,0000

Données d'ELL ternaires calculées par les modèles UNIQUAC et NRTL pour le système eau(1)-acide acétique(2)-acétate d'isopropyle(3) à pression atmosphérique, avec la différence absolue moyenne calculées par rapport aux données expérimentales

UNIQUAC						NRTL					
Phase organique			Phase aqueuse			Phase organique			Phase aqueuse		
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3
T = 297,75 K											
0,1904	0,1141	0,6954	0,9535	0,0369	0,0096	0,2387	0,1087	0,6526	0,9534	0,0375	0,0091
0,3150	0,1942	0,4908	0,9103	0,0725	0,0172	0,3872	0,1781	0,4347	0,9101	0,0741	0,0157
0,4214	0,2291	0,3495	0,8686	0,1040	0,0274	0,4826	0,2090	0,3083	0,8668	0,1081	0,0251
0,5117	0,2379	0,2504	0,8252	0,1337	0,0412	0,5522	0,2204	0,2274	0,8247	0,1377	0,0376
Pas de calcul						0,5820	0,2216	0,1964	0,8037	0,1512	0,0452
Différence absolue moyenne											
0,0258	0,0091	0,0167	0,0009	0,0031	0,0034	0,0216	0,0042	0,0173	0,0045	0,0020	0,0038

Données d'ELL ternaires calculées par les modèles UNIQUAC et NRTL pour le système eau(1)-acétol(2)-acétate d'isopropyle(3) à pression atmosphérique, avec la différence absolue moyenne calculées par rapport aux données expérimentales

UNIQUAC						NRTL					
Phase organique			Phase aqueuse			Phase organique			Phase aqueuse		
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3
T = 298,15K											
0,0878	0,0267	0,8855	0,9552	0,0379	0,0069	0,0921	0,0257	0,8823	0,9545	0,0390	0,0064
0,0896	0,0639	0,8465	0,8876	0,1012	0,0113	0,1014	0,0670	0,8316	0,8916	0,0987	0,0097
0,0897	0,0653	0,8451	0,8850	0,1036	0,0114	0,1018	0,0686	0,8296	0,8892	0,1009	0,0099
0,0909	0,1316	0,7775	0,7664	0,2126	0,0210	0,1200	0,1455	0,7344	0,7783	0,2028	0,0189
0,0913	0,1685	0,7403	0,7102	0,2634	0,0264	0,1305	0,1870	0,6825	0,7210	0,2533	0,0256
T = 323,15K											
0,1129	0,0329	0,8542	0,9608	0,0339	0,0053	0,1159	0,0273	0,8568	0,9550	0,0396	0,0054
0,1169	0,0718	0,8113	0,9089	0,0828	0,0083	0,1245	0,0639	0,8115	0,9011	0,0907	0,0082
0,1202	0,1102	0,7696	0,8523	0,1354	0,0123	0,1340	0,1033	0,7627	0,8451	0,1427	0,0122
0,1239	0,1590	0,7170	0,7815	0,2000	0,0186	0,1468	0,1539	0,6993	0,7748	0,2060	0,0192
0,1285	0,2192	0,6524	0,7016	0,2709	0,0275	0,1633	0,2141	0,6226	0,6934	0,2758	0,0308
Différence absolue moyenne											
0,0190	0,0083	0,0257	0,0069	0,0061	0,0028	0,0176	0,0061	0,0213	0,0067	0,0050	0,0026

Données d'ELL ternaires calculées par les modèles UNIQUAC et NRTL pour le système eau(1)-furfural(2)-acétate d'isopropyle(3) à pression atmosphérique, avec la différence absolue moyenne calculées par rapport aux données expérimentales

UNIQUAC						NRTL					
Phase organique			Phase aqueuse			Phase organique			Phase aqueuse		
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3
T = 298,15K											
0,1011	0,1161	0,7827	0,9938	0,0019	0,0043	0,0961	0,1169	0,7870	0,9940	0,0017	0,0043
0,1184	0,2359	0,6457	0,9923	0,0039	0,0037	0,1078	0,2386	0,6536	0,9923	0,0040	0,0036
0,1361	0,3489	0,5150	0,9908	0,0060	0,0032	0,1213	0,3544	0,5243	0,9903	0,0067	0,0030
0,1599	0,4891	0,3510	0,9888	0,0089	0,0023	0,1447	0,4972	0,3581	0,9874	0,0104	0,0022
0,1786	0,5910	0,2304	0,9871	0,0112	0,0017	0,1692	0,5973	0,2335	0,9855	0,0129	0,0017
0,1983	0,6931	0,1086	0,9853	0,0139	0,0008	0,2002	0,6914	0,1083	0,9840	0,0149	0,0011
T = 323,15K											
0,1307	0,1176	0,7517	0,9945	0,0022	0,0034	0,1261	0,1182	0,7558	0,9944	0,0023	0,0034
0,1495	0,2104	0,6401	0,9929	0,0040	0,0030	0,1406	0,2123	0,6472	0,9924	0,0045	0,0030
0,1780	0,3366	0,4854	0,9906	0,0068	0,0025	0,1644	0,3413	0,4943	0,9892	0,0083	0,0025
0,2173	0,4852	0,2975	0,9874	0,0108	0,0018	0,2313	0,5572	0,2114	0,9829	0,0156	0,0015
0,2379	0,5531	0,2090	0,9857	0,0130	0,0014	0,2711	0,6297	0,0992	0,9810	0,0180	0,0010
0,2658	0,6343	0,0999	0,9832	0,0160	0,0007	0,3034	0,6966	0,0000	0,9793	0,0207	0,0000
Différence absolue moyenne											
0,0307	0,0149	0,0158	0,0006	0,0004	0,0005	0,0244	0,0130	0,0114	0,0009	0,0009	0,0005

Données d'ELL ternaires calculées par les modèles UNIQUAC et NRTL pour le système eau(1)-gaïacol(2)-acétate d'isopropyle(3) à pression atmosphérique, avec la différence absolue moyenne calculées par rapport aux données expérimentales

UNIQUAC						NRTL					
Phase organique			Phase aqueuse			Phase organique			Phase aqueuse		
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3
T = 298,15K											
0,1043	0,1024	0,7933	0,9955	0,0003	0,0042	0,0996	0,1030	0,7975	0,9945	0,0004	0,0051
0,1266	0,2213	0,6521	0,9958	0,0008	0,0034	0,0934	0,2302	0,6764	0,9948	0,0006	0,0047
0,1518	0,3502	0,4979	0,9960	0,0014	0,0026	0,1028	0,3710	0,5262	0,9956	0,0011	0,0033
0,1772	0,4731	0,3496	0,9962	0,0021	0,0018	0,1255	0,5032	0,3714	0,9963	0,0017	0,0020
0,2012	0,5808	0,2180	0,9962	0,0027	0,0011	0,1574	0,6127	0,2299	0,9966	0,0024	0,0010
0,2182	0,6524	0,1293	0,9962	0,0032	0,0006	0,1864	0,6790	0,1346	0,9966	0,0029	0,0005
T = 323,15K											
0,1482	0,1153	0,7365	0,9964	0,0004	0,0032	0,1370	0,1167	0,7463	0,9954	0,0007	0,0040
0,1733	0,1867	0,6400	0,9965	0,0007	0,0028	0,1388	0,1947	0,6665	0,9954	0,0008	0,0038
0,2132	0,2973	0,4895	0,9965	0,0013	0,0022	0,1545	0,3199	0,5256	0,9957	0,0012	0,0031
0,2630	0,4304	0,3066	0,9964	0,0022	0,0014	0,1993	0,4678	0,3329	0,9961	0,0021	0,0018
0,2895	0,4982	0,2122	0,9963	0,0027	0,0010	0,2346	0,5369	0,2285	0,9962	0,0027	0,0011
0,3105	0,5500	0,1395	0,9962	0,0032	0,0006	0,2681	0,5839	0,1480	0,9961	0,0032	0,0007
Différence absolue moyenne											
0,0533	0,0294	0,0239	0,0003	0,0001	0,0002	0,0247	0,0140	0,0107	0,0003	0,0002	0,0003

Données d'ELL ternaires calculées par les modèles UNIQUAC et NRTL pour le système eau(1)-méthanol(2)-acétate d'isopropyle(3) à pression atmosphérique, avec la différence absolue moyenne calculées par rapport aux données expérimentales

UNIQUAC						NRTL					
Phase organique			Phase aqueuse			Phase organique			Phase aqueuse		
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3
T = 298,15K											
0,0946	0,0135	0,8918	0,9749	0,0192	0,0059	0,0945	0,0143	0,8913	0,9754	0,0185	0,0061
0,1094	0,0351	0,8555	0,9457	0,0465	0,0079	0,1088	0,0372	0,8540	0,9473	0,0444	0,0083
0,1391	0,0755	0,7854	0,8989	0,0889	0,0122	0,1393	0,0794	0,7813	0,9019	0,0849	0,0132
0,1821	0,1284	0,6895	0,8474	0,1334	0,0191	0,1846	0,1322	0,6832	0,8494	0,1294	0,0213
0,2705	0,2173	0,5122	0,7655	0,1977	0,0367	0,2760	0,2162	0,5078	0,7575	0,1990	0,0435
0,3763	0,2853	0,3384	0,6757	0,2554	0,0689	0,3819	0,2800	0,3381	0,6513	0,2618	0,0869
T = 323,15K											
0,1200	0,0175	0,8625	0,9757	0,0197	0,0046	0,1200	0,0171	0,8629	0,9749	0,0201	0,0050
0,1375	0,0443	0,8182	0,9469	0,0469	0,0062	0,1375	0,0435	0,8190	0,9451	0,0476	0,0073
0,1707	0,0922	0,7371	0,9016	0,0887	0,0097	0,1724	0,0902	0,7374	0,8971	0,0905	0,0124
0,2130	0,1478	0,6392	0,8543	0,1308	0,0149	0,2183	0,1432	0,6385	0,8440	0,1353	0,0207
0,2942	0,2372	0,4686	0,7754	0,1960	0,0285	0,3080	0,2254	0,4666	0,7488	0,2064	0,0448
0,3513	0,2830	0,3657	0,7215	0,2358	0,0427	0,3738	0,2674	0,3588	0,6797	0,2482	0,0721
Différence absolue moyenne											
0,0192	0,0028	0,0200	0,0061	0,0019	0,0065	0,0176	0,0038	0,0206	0,0131	0,0046	0,0118

Données d'ELL ternaires calculées par les modèles UNIQUAC et NRTL pour le système eau(1)-phénol(2)-acétate d'isopropyle(3) à pression atmosphérique, avec la différence absolue moyenne calculées par rapport aux données expérimentales

UNIQUAC						NRTL					
Phase organique			Phase aqueuse			Phase organique			Phase aqueuse		
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3
T = 298,15K											
0,1680	0,0888	0,7432	0,9957	0,0002	0,0041	0,1075	0,0952	0,7972	0,9956	0,0003	0,0042
0,2168	0,1403	0,6429	0,9959	0,0005	0,0036	0,1244	0,1568	0,7188	0,9958	0,0006	0,0037
0,2744	0,1988	0,5268	0,9961	0,0010	0,0029	0,1502	0,2328	0,6171	0,9959	0,0011	0,0030
0,3094	0,2321	0,4585	0,9960	0,0015	0,0024	0,1699	0,2788	0,5512	0,9958	0,0016	0,0026
0,3675	0,2814	0,3512	0,9955	0,0027	0,0018	0,2117	0,3504	0,4379	0,9952	0,0029	0,0019
0,4338	0,3248	0,2414	0,9942	0,0046	0,0012	0,2771	0,4142	0,3087	0,9938	0,0050	0,0012
0,4839	0,3461	0,1699	0,9929	0,0063	0,0008	0,3420	0,4406	0,2174	0,9922	0,0070	0,0008
0,5464	0,3567	0,0969	0,9909	0,0086	0,0005	0,4422	0,4381	0,1197	0,9898	0,0097	0,0005
0,5718	0,3557	0,0726	0,9900	0,0096	0,0004	0,4874	0,4253	0,0873	0,9888	0,0108	0,0004
T = 323,15K											
0,1963	0,0938	0,7099	0,9962	0,0005	0,0032	0,1507	0,0991	0,7502	0,9962	0,0005	0,0033
0,2879	0,1832	0,5289	0,9957	0,0017	0,0026	0,2075	0,2038	0,5887	0,9958	0,0017	0,0026
0,3979	0,2702	0,3319	0,9934	0,0048	0,0018	0,3001	0,3139	0,3861	0,9936	0,0047	0,0017
0,5048	0,3187	0,1765	0,9889	0,0100	0,0011	0,4221	0,3714	0,2065	0,9888	0,0102	0,0010
0,5902	0,3234	0,0864	0,9838	0,0155	0,0007	0,5405	0,3621	0,0974	0,9836	0,0158	0,0006
0,6677	0,2996	0,0327	0,9784	0,0212	0,0004	0,6513	0,3143	0,0344	0,9789	0,0207	0,0004
Différence absolue moyenne											
0,0754	0,0398	0,0357	0,0018	0,0016	0,0002	0,0350	0,0165	0,0185	0,0014	0,0012	0,0002

Données d'ELL ternaires calculées par les modèles UNIQUAC et NRTL pour le système eau(1)-propanal(2)-acétate d'isopropyle(3) à pression atmosphérique, avec la différence absolue moyenne calculées par rapport aux données expérimentales

UNIQUAC						NRTL					
Phase organique			Phase aqueuse			Phase organique			Phase aqueuse		
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3
T = 298,15K											
0,0910	0,0801	0,8289	0,9903	0,0050	0,0047	0,0935	0,0797	0,8268	0,9901	0,0051	0,0047
0,0995	0,1885	0,7120	0,9827	0,0127	0,0046	0,1044	0,1871	0,7086	0,9821	0,0133	0,0046
0,1156	0,3405	0,5439	0,9694	0,0262	0,0044	0,1230	0,3367	0,5403	0,9677	0,0279	0,0044
0,1421	0,4971	0,3608	0,9500	0,0461	0,0039	0,1509	0,4907	0,3584	0,9466	0,0494	0,0040
0,1729	0,5986	0,2285	0,9304	0,0663	0,0034	0,1816	0,5911	0,2273	0,9256	0,0709	0,0035
0,2308	0,6776	0,0916	0,8990	0,0987	0,0022	0,2367	0,6717	0,0915	0,8933	0,1044	0,0023
T = 313,15K											
0,1042	0,0799	0,8159	0,9919	0,0041	0,0040	0,1058	0,0799	0,8143	0,9920	0,0040	0,0040
0,1132	0,2016	0,6852	0,9849	0,0113	0,0038	0,1157	0,2013	0,6830	0,9851	0,0110	0,0038
0,1289	0,3574	0,5137	0,9738	0,0228	0,0035	0,1315	0,3565	0,5120	0,9740	0,0225	0,0035
0,1526	0,5080	0,3394	0,9590	0,0381	0,0029	0,1536	0,5075	0,3389	0,9593	0,0377	0,0029
0,1768	0,6015	0,2217	0,9458	0,0517	0,0024	0,1753	0,6028	0,2219	0,9466	0,0510	0,0024
0,2212	0,6879	0,0909	0,9254	0,0732	0,0014	0,2130	0,6953	0,0917	0,9277	0,0709	0,0014
Différence absolue moyenne											
0,0181	0,0086	0,0096	0,0046	0,0044	0,0006	0,0148	0,0064	0,0084	0,0054	0,0052	0,0006

Données d'ELL ternaires calculées par les modèles UNIQUAC et NRTL pour le système eau(1)-acide acétique(2)-toluène(3) à pression atmosphérique, avec la différence absolue moyenne calculées par rapport aux données expérimentales

UNIQUAC						NRTL					
Phase organique			Phase aqueuse			Phase organique			Phase aqueuse		
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3
T = 298,15K											
0,0069	0,0192	0,9738	0,9272	0,0722	0,0006	0,0060	0,0237	0,9703	0,9316	0,0679	0,0005
0,0086	0,0304	0,9610	0,8982	0,1010	0,0009	0,0069	0,0345	0,9587	0,9021	0,0971	0,0008
0,0099	0,0393	0,9508	0,8782	0,1207	0,0011	0,0076	0,0424	0,9500	0,8813	0,1176	0,0010
0,0126	0,0560	0,9314	0,8448	0,1536	0,0017	0,0090	0,0566	0,9343	0,8458	0,1527	0,0016
0,0134	0,0611	0,9255	0,8354	0,1627	0,0019	0,0095	0,0609	0,9297	0,8357	0,1625	0,0018
0,0178	0,0867	0,8955	0,7926	0,2044	0,0029	0,0119	0,0817	0,9064	0,7891	0,2080	0,0029
0,0199	0,0985	0,8816	0,7746	0,2219	0,0035	0,0131	0,0912	0,8957	0,7693	0,2271	0,0036
0,0249	0,1256	0,8495	0,7359	0,2589	0,0051	0,0162	0,1132	0,8706	0,7268	0,2679	0,0053
T = 313,15K											
0,0092	0,0232	0,9676	0,9233	0,0761	0,0006	0,0082	0,0276	0,9643	0,9275	0,0719	0,0006
0,0106	0,0326	0,9569	0,9009	0,0982	0,0009	0,0091	0,0366	0,9543	0,9049	0,0943	0,0008
0,0122	0,0429	0,9449	0,8787	0,1201	0,0011	0,0100	0,0461	0,9438	0,8819	0,1170	0,0011
0,0147	0,0583	0,9270	0,8494	0,1490	0,0016	0,0115	0,0595	0,9289	0,8508	0,1476	0,0016
0,0165	0,0691	0,9144	0,8305	0,1675	0,0020	0,0126	0,0687	0,9187	0,8306	0,1674	0,0020
0,0208	0,0941	0,8851	0,7906	0,2063	0,0031	0,0154	0,0896	0,8951	0,7874	0,2095	0,0031
0,0231	0,1064	0,8705	0,7723	0,2239	0,0037	0,0168	0,0998	0,8833	0,7675	0,2287	0,0038
0,0281	0,1334	0,8385	0,7349	0,2597	0,0053	0,0203	0,1223	0,8574	0,7267	0,2677	0,0056
Différence absolue moyenne											
0,0034	0,0023	0,0028	0,0020	0,0021	0,0004	0,0018	0,0033	0,0047	0,0026	0,0027	0,0004

Données d'ELL ternaires calculées par les modèles UNIQUAC et NRTL pour le système eau(1)-acétol(2)-toluène(3) à pression atmosphérique, avec la différence absolue moyenne calculées par rapport aux données expérimentales

UNIQUAC						NRTL					
Phase organique			Phase aqueuse			Phase organique			Phase aqueuse		
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3
T = 298,15K											
0,0042	0,0083	0,9874	0,9353	0,0642	0,0005	0,0044	0,0081	0,9875	0,9352	0,0644	0,0004
0,0042	0,0181	0,9777	0,851	0,1475	0,0015	0,0046	0,0199	0,9755	0,8531	0,1460	0,0008
0,0041	0,0274	0,9685	0,7809	0,2162	0,0029	0,0048	0,0314	0,9638	0,7851	0,2134	0,0015
0,004	0,0357	0,9604	0,7285	0,2671	0,0044	0,0049	0,0412	0,9539	0,7341	0,2637	0,0022
0,0036	0,0742	0,9222	0,5633	0,4244	0,0123	0,0057	0,0813	0,9130	0,5702	0,4227	0,0071
0,0034	0,1193	0,8773	0,4479	0,5299	0,0222	0,0067	0,1225	0,8708	0,4517	0,5331	0,0152
0,0035	0,1842	0,8123	0,3429	0,6204	0,0367	0,0082	0,1778	0,8140	0,3390	0,6303	0,0307
T = 323,15K											
0,0072	0,0104	0,9824	0,9482	0,0513	0,0005	0,0072	0,0077	0,9850	0,9458	0,0538	0,0004
0,0072	0,0279	0,9649	0,8465	0,1518	0,0017	0,0076	0,0247	0,9677	0,8443	0,1547	0,0010
0,0071	0,0525	0,9404	0,7271	0,2679	0,005	0,0081	0,0495	0,9424	0,7263	0,2709	0,0028
0,007	0,085	0,908	0,6156	0,3738	0,0107	0,0089	0,0796	0,9115	0,6143	0,3794	0,0063
0,007	0,1292	0,8638	0,511	0,4697	0,0192	0,0100	0,1173	0,8727	0,5063	0,4806	0,0131
0,0072	0,1738	0,819	0,4355	0,5361	0,0284	0,0112	0,1532	0,8356	0,4259	0,5523	0,0218
Différence absolue moyenne											
0,0015	0,0077	0,0076	0,0064	0,0031	0,0034	0,0016	0,0090	0,0098	0,0074	0,0017	0,0071

Données d'ELL ternaires calculées par les modèles UNIQUAC et NRTL pour le système eau(1)-furfural(2)-toluène(3) à pression atmosphérique, avec la différence absolue moyenne calculées par rapport aux données expérimentales

UNIQUAC						NRTL					
Phase organique			Phase aqueuse			Phase organique			Phase aqueuse		
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3
T = 303,15K											
0,0260	0,1163	0,8577	0,9957	0,0040	0,0002	0,0084	0,1188	0,8729	0,9961	0,0037	0,0002
0,0634	0,3203	0,6163	0,9949	0,0049	0,0002	0,0227	0,3334	0,6439	0,9939	0,0059	0,0002
0,1052	0,4947	0,4000	0,9921	0,0077	0,0002	0,0507	0,5243	0,4250	0,9913	0,0085	0,0002
0,1418	0,6083	0,2498	0,9893	0,0105	0,0001	0,0873	0,6467	0,2660	0,9889	0,0109	0,0001
0,1673	0,6695	0,1632	0,9874	0,0125	0,0001	0,1198	0,7075	0,1727	0,9873	0,0126	0,0001
Différence absolue moyenne											
0,0160	0,0060	0,0100	0,0013	0,0013	0,0001	0,0500	0,0274	0,0226	0,0009	0,0008	0,0001

Données d'ELL ternaires calculées par les modèles UNIQUAC et NRTL pour le système eau(1)-méthanol(2)-toluène(3) à pression atmosphérique, avec la différence absolue moyenne calculées par rapport aux données expérimentales

UNIQUAC						NRTL					
Phase organique			Phase aqueuse			Phase organique			Phase aqueuse		
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3
T = 298,15K											
0,0046	0,0115	0,9839	0,8762	0,1230	0,0008	0,0040	0,0060	0,9900	0,8714	0,1277	0,0008
0,0048	0,0185	0,9767	0,8042	0,1942	0,0016	0,0039	0,0117	0,9844	0,7988	0,1995	0,0016
0,0051	0,0287	0,9663	0,7107	0,2858	0,0035	0,0038	0,0223	0,9739	0,7064	0,2901	0,0035
0,0056	0,0541	0,9403	0,5354	0,4516	0,0130	0,0041	0,0545	0,9415	0,5367	0,4511	0,0122
0,0058	0,0654	0,9288	0,4786	0,5024	0,0190	0,0043	0,0695	0,9262	0,4823	0,5002	0,0175
0,0061	0,0796	0,9143	0,4191	0,5528	0,0280	0,0047	0,0886	0,9067	0,4254	0,5494	0,0252
0,0065	0,0970	0,8966	0,3611	0,5983	0,0406	0,0052	0,1115	0,8833	0,3698	0,5945	0,0357
0,0070	0,1200	0,8730	0,3012	0,6396	0,0592	0,0060	0,1408	0,8532	0,3126	0,6364	0,0510
0,0070	0,1196	0,8735	0,3022	0,6390	0,0588	0,0060	0,1404	0,8536	0,3133	0,6359	0,0508
Différence absolue moyenne											
0,0039	0,0057	0,0074	0,0020	0,0038	0,0027	0,0046	0,0078	0,0044	0,0066	0,0059	0,0027

Données d'ELL ternaires calculées par les modèles UNIQUAC et NRTL pour le système eau(1)-phénol(2)-toluène(3) à pression atmosphérique, avec la différence absolue moyenne calculées par rapport aux données expérimentales

UNIQUAC						NRTL					
Phase organique			Phase aqueuse			Phase organique			Phase aqueuse		
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3
T = 293,15K											
0,0606	0,1413	0,7981	0,9950	0,0048	0,0002	0,0127	0,1491	0,8382	0,9959	0,0039	0,0002
0,0952	0,1961	0,7087	0,9943	0,0054	0,0002	0,0202	0,2125	0,7673	0,9949	0,0049	0,0002
0,1486	0,2625	0,5889	0,9938	0,0059	0,0002	0,0365	0,2964	0,6671	0,9937	0,0061	0,0002
0,2264	0,3325	0,4411	0,9933	0,0064	0,0002	0,0758	0,3956	0,5286	0,9921	0,0077	0,0002
0,2898	0,3714	0,3388	0,9929	0,0069	0,0002	0,1280	0,4541	0,4179	0,9911	0,0087	0,0002
0,3526	0,3957	0,2517	0,9924	0,0074	0,0002	0,2018	0,4862	0,3120	0,9904	0,0094	0,0002
0,4448	0,4077	0,1474	0,9915	0,0083	0,0002	0,3421	0,4822	0,1757	0,9897	0,0101	0,0002
0,5211	0,3976	0,0813	0,9906	0,0092	0,0001	0,4642	0,4443	0,0915	0,9890	0,0108	0,0002
T = 303,15K											
0,0810	0,1702	0,7488	0,9933	0,0065	0,0002	0,0205	0,1818	0,7977	0,9941	0,0057	0,0002
0,1320	0,2383	0,6297	0,9924	0,0073	0,0002	0,0372	0,2639	0,6989	0,9926	0,0072	0,0002
0,1878	0,2951	0,5171	0,9919	0,0079	0,0002	0,0643	0,3386	0,5971	0,9911	0,0086	0,0002
0,1979	0,3038	0,4983	0,9918	0,0080	0,0002	0,0704	0,3506	0,5790	0,9909	0,0089	0,0002
0,2424	0,3371	0,4205	0,9914	0,0083	0,0002	0,1028	0,3973	0,4999	0,9900	0,0098	0,0002
0,3644	0,3908	0,2448	0,9902	0,0095	0,0002	0,2410	0,4650	0,2940	0,9884	0,0114	0,0002
0,4177	0,3987	0,1836	0,9896	0,0102	0,0002	0,3196	0,4647	0,2157	0,9879	0,0118	0,0002
0,5140	0,3906	0,0954	0,9882	0,0116	0,0002	0,4655	0,4292	0,1054	0,9870	0,0128	0,0002
T = 313,15K											
0,0935	0,1838	0,7227	0,9914	0,0083	0,0002	0,0288	0,1969	0,7742	0,9920	0,0077	0,0002
0,1675	0,2706	0,5619	0,9901	0,0097	0,0003	0,0632	0,3031	0,6337	0,9894	0,0103	0,0002
0,2246	0,3185	0,4569	0,9894	0,0103	0,0003	0,1037	0,3661	0,5302	0,9879	0,0118	0,0003
0,3027	0,3631	0,3342	0,9885	0,0112	0,0003	0,1833	0,4232	0,3935	0,9865	0,0132	0,0003
0,3818	0,3869	0,2313	0,9875	0,0123	0,0003	0,2887	0,4436	0,2677	0,9857	0,0141	0,0002
0,4646	0,3904	0,1450	0,9861	0,0136	0,0002	0,4099	0,4295	0,1605	0,9849	0,0148	0,0002
0,5604	0,3690	0,0706	0,9842	0,0156	0,0002	0,5428	0,3836	0,0736	0,9837	0,0161	0,0002
Différence absolue moyenne											
0,0334	0,0191	0,0142	0,0391	0,0021	0,0001	0,0589	0,0269	0,0320	0,0014	0,0014	0,0001

Données d'ELL ternaires calculées par les modèles UNIQUAC et NRTL pour le système eau(1)-propanal(2)-toluène(3) à pression atmosphérique, avec la différence absolue moyenne calculées par rapport aux données expérimentales

UNIQUAC						NRTL					
Phase organique			Phase aqueuse			Phase organique			Phase aqueuse		
x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3	x1	x2	x3
T = 298,15K											
0,0073	0,0999	0,8928	0,9919	0,0079	0,0002	0,0069	0,0998	0,8933	0,9917	0,0080	0,0002
0,0130	0,2278	0,7592	0,9810	0,0188	0,0002	0,0121	0,2275	0,7604	0,9803	0,0194	0,0002
0,0274	0,4123	0,5603	0,9630	0,0368	0,0003	0,0262	0,4117	0,5621	0,9610	0,0387	0,0003
0,0613	0,6041	0,3346	0,9385	0,0612	0,0003	0,0604	0,6030	0,3365	0,9346	0,0651	0,0003
0,1151	0,7129	0,1720	0,9150	0,0847	0,0003	0,1154	0,7115	0,1732	0,9098	0,0898	0,0003
T = 323,15K											
0,0088	0,0843	0,9069	0,9943	0,0055	0,0002	0,0082	0,0847	0,9070	0,9948	0,0050	0,0002
0,0164	0,2348	0,7488	0,9840	0,0158	0,0002	0,0147	0,2359	0,7494	0,9849	0,0149	0,0002
0,0337	0,4269	0,5393	0,9691	0,0306	0,0002	0,0303	0,4291	0,5406	0,9704	0,0294	0,0002
0,0714	0,6162	0,3124	0,9505	0,0492	0,0002	0,0655	0,6206	0,3139	0,9521	0,0477	0,0002
0,1250	0,7174	0,1576	0,9343	0,0655	0,0002	0,1162	0,7249	0,1589	0,9365	0,0633	0,0002
Différence absolue moyenne											
0,0172	0,0081	0,0095	0,0027	0,0027	0,0001	0,0168	0,0078	0,0092	0,0030	0,0031	0,0001

Annexe J : Données ELV calculées

Données de température de point de bulle expérimentales et calculées par les modèles UNIQUAC, NRTL et UNIFAC modifié (Dortmund) pour le système acide acétique(1)-acétol(2) à 4 pressions

Pression (kPa)	u(P)	x1 (%mol)	u(x)	Texp (K)	u(T)	NRTL	Tcalc (K) UNIQUAC	UNIFAC
5,00	0,01	0,1001	0,0025	330,3	1,0	331,2	331,2	332,9
		0,2000	0,0022	330,2	1,9	330,4	330,5	333,7
		0,3004	0,0020	330,1	1,6	329,6	329,7	334,0
		0,4000	0,0019	328,9	1,3	328,6	328,6	333,5
		0,5010	0,0018	326,9	0,9	327,2	327,2	332,0
		0,6001	0,0018	325,7	0,8	325,3	325,3	329,6
		0,7001	0,0018	322,8	1,0	323,0	323,0	326,2
		0,8000	0,0018	321,1	0,7	320,4	320,3	322,2
		0,8999	0,0021	318,6	0,2	317,5	317,5	318,2
20,00	0,01	0,1001	0,0025	360,0	1,1	360,3	360,3	362,2
		0,2000	0,0022	359,6	1,7	359,6	359,6	363,2
		0,3004	0,0020	359,9	2,1	358,9	358,9	363,7
		0,4000	0,0019	358,8	1,3	358,0	358,0	363,4
		0,5010	0,0018	356,6	1,0	356,7	356,8	362,2
		0,6001	0,0018	355,2	0,6	355,2	355,2	360,1
		0,7001	0,0018	352,7	0,6	353,2	353,2	357,0
		0,8000	0,0018	350,5	0,4	350,8	350,8	353,2
		0,8999	0,0021	347,7	0,2	348,1	348,1	349,1
50,00	0,01	0,1001	0,0025	384,9	1,2	384,6	384,6	386,8
		0,2000	0,0022	384,1	0,8	383,9	383,8	387,9
		0,3004	0,0020	384,5	1,7	383,0	383,0	388,3
		0,4000	0,0019	383,1	0,6	382,1	382,1	388,0
		0,5010	0,0018	381,0	0,5	380,8	380,8	386,8
		0,6001	0,0018	379,6	0,5	379,3	379,3	384,6
		0,7001	0,0018	376,9	0,4	377,3	377,3	381,5
		0,8000	0,0018	374,7	0,4	375,0	375,0	377,8
		0,8999	0,0021	372,0	0,3	372,4	372,4	373,6
100,00	0,01	0,1001	0,0025	406,0	1,0	407,3	407,2	409,7
		0,2000	0,0022	405,3	0,6	406,2	406,2	410,7
		0,3004	0,0020	405,4	1,1	405,1	405,1	410,9
		0,4000	0,0019	404,2	0,2	403,9	403,9	410,4
		0,5010	0,0018	401,9	0,5	402,5	402,5	408,8
		0,6001	0,0018	400,7	0,6	400,7	400,8	406,4
		0,7001	0,0018	398,1	0,4	398,7	398,7	403,2
		0,8000	0,0018	395,9	0,5	396,3	396,3	399,2
		0,8999	0,0021	393,1	0,2	393,6	393,6	395,0

Données de température de point de bulle expérimentales et calculées par les modèles UNIQUAC, NRTL et UNIFAC modifié (Dortmund) pour le système acétol(1)-eau(2) à 4 pressions

Pression (kPa)	u(P)	x1 (%mol)	u(x)	Texp (K)	u(T)	NRTL	Tcalc (K) UNIQUAC	UNIFAC
5,00	0,01	0,1000	0,0008	309,3	0,1	307,6	307,5	307,0
		0,2000	0,0009	310,5	0,1	309,3	309,1	308,0
		0,3000	0,0018	312,2	0,3	311,1	310,7	309,4
		0,4996	0,0013	314,6	0,5	314,9	314,5	313,3
		0,6998	0,0010	318,0	2,0	318,9	319,6	318,5
		0,7998	0,0009	321,3	0,1	321,2	322,8	321,8
		0,9002	0,0008	324,4	0,2	324,5	326,8	326,0
20,00	0,01	0,1000	0,0011	335,5	0,1	334,8	334,4	334,1
		0,2000	0,0009	336,8	0,2	336,4	335,7	335,2
		0,3000	0,0018	338,0	0,2	338,1	337,2	336,6
		0,4996	0,0013	341,0	0,3	341,7	341,2	340,6
		0,6998	0,0010	345,6	0,1	346,0	346,7	346,0
		0,7998	0,0009	349,2	0,2	348,9	350,4	349,6
		0,9002	0,0008	353,2	0,1	353,1	355,0	354,2
50,00	0,01	0,1000	0,0011	356,5	0,1	356,1	355,6	355,3
		0,2000	0,0009	357,8	0,2	357,7	356,8	356,4
		0,3000	0,0018	359,3	0,2	359,5	358,4	357,9
		0,4996	0,0013	362,8	0,2	363,4	362,6	362,1
		0,6998	0,0010	368,4	0,2	368,4	368,9	368,0
		0,7998	0,0009	372,7	0,2	372,0	373,1	372,0
		0,9002	0,0008	377,7	0,1	377,1	378,4	377,3
100,00	0,01	0,1000	0,0011	375,0	0,1	374,5	373,9	373,6
		0,2000	0,0009	376,5	0,2	376,3	375,2	374,8
		0,3000	0,0018	378,0	0,1	378,3	376,9	376,3
		0,4996	0,0013	382,0	0,2	382,8	381,6	380,8
		0,6998	0,0010	388,4	0,2	389,0	388,9	387,4
		0,7998	0,0009	393,3	0,2	393,4	393,8	391,9
		0,9002	0,0008	398,8	0,1	399,4	399,9	398,1

Données de température de point de bulle expérimentales et calculées par les modèles UNIQUAC, NRTL et UNIFAC modifié (Dortmund) pour le système acétate d'isopropyle(1)-propanal(2) à 4 pressions

Pression (kPa)	u(P)	x1 (%mol)	u(x)	Texp (K)	u(T)	NRTL	Tcalc (K) UNIQUAC	UNIFAC
40,05	0,01	0,0999	0,0027	300,1	0,1	300,0	300,0	300,0
		0,2000	0,0026	302,4	0,1	302,3	302,3	302,3
		0,3000	0,0021	304,9	0,2	304,8	304,9	304,8
		0,4007	0,0027	307,7	0,1	307,7	307,7	307,7
		0,4996	0,0023	310,6	0,1	310,8	310,9	310,8
		0,5986	0,0028	314,4	0,3	314,4	314,4	314,3
		0,6998	0,0031	318,2	0,1	318,5	318,5	318,3
		0,7998	0,0029	323,1	0,1	323,1	323,2	323,0
		0,8997	0,0029	328,5	0,3	328,5	328,6	328,5
60,12	0,01	0,0999	0,0027	310,2	0,1	310,2	310,2	310,2
		0,2000	0,0026	312,8	0,2	312,6	312,6	312,6
		0,3000	0,0021	315,4	0,3	315,3	315,2	315,3
		0,4007	0,0027	318,4	0,2	318,2	318,2	318,3
		0,4996	0,0023	321,4	0,1	321,5	321,5	321,6
		0,5986	0,0028	325,0	0,1	325,1	325,1	325,2
		0,6998	0,0031	329,5	0,3	329,3	329,3	329,4
		0,7998	0,0029	334,3	0,2	334,0	334,1	334,2
		0,8997	0,0029	339,6	0,2	339,5	339,6	339,7
80,19	0,01	0,0999	0,0027	318,0	0,2	317,9	317,9	317,9
		0,2000	0,0026	320,6	0,1	320,4	320,3	320,5
		0,3000	0,0021	323,3	0,2	323,2	323,1	323,3
		0,4007	0,0027	326,5	0,1	326,2	326,1	326,4
		0,4996	0,0023	329,6	0,1	329,6	329,5	329,8
		0,5986	0,0028	333,6	0,1	333,3	333,2	333,5
		0,6998	0,0031	338,0	0,3	337,5	337,5	337,8
		0,7998	0,0029	342,8	0,1	342,3	342,4	342,6
		0,8997	0,0029	348,0	0,2	347,9	348,0	348,2
100,26	0,01	0,0999	0,0027	324,4	0,1	324,2	324,2	324,3
		0,2000	0,0026	327,1	0,1	326,8	326,7	326,9
		0,3000	0,0021	329,7	0,1	329,6	329,5	329,8
		0,4007	0,0027	333,2	0,1	332,8	332,6	333,0
		0,4996	0,0023	336,1	0,1	336,1	336,0	336,5
		0,5986	0,0028	340,5	0,1	339,9	339,8	340,3
		0,6998	0,0031	344,9	0,2	344,2	344,2	344,7
		0,7998	0,0029	349,5	0,1	349,0	349,1	349,5
		0,8997	0,0029	354,9	0,2	354,7	354,8	355,1

Données de température de point de bulle expérimentales et calculées par les modèles UNIQUAC, NRTL et UNIFAC modifié (Dortmund) pour le système acétate d'isopropyle(1)-acétol(2) à 4 pressions

Pression (kPa)	u(P)	x1 (%mol)	u(x)	Texp (K)	u(T)	NRTL	Tcalc (K) UNIQUAC	UNIFAC
10,00	0,01	0,1000	0,0026	323,4	0,6	322,1	322,2	324,5
		0,2000	0,0025	314,7	0,2	315,1	315,2	315,9
		0,3000	0,0025	310,5	0,1	312,2	312,2	311,3
		0,4001	0,0025	309,7	0,4	310,5	310,5	308,6
		0,5000	0,0026	310,0	0,5	309,3	309,2	306,9
		0,6000	0,0028	308,3	0,7	308,1	308,0	305,8
		0,7002	0,0031	307,4	0,2	306,8	306,8	305,0
		0,7999	0,0035	307,0	0,4	305,5	305,5	304,3
		0,9000	0,0040	305,0	0,1	304,1	304,1	303,5
20,00	0,01	0,1000	0,0026	340,1	0,4	339,1	339,0	340,4
		0,2000	0,0025	330,9	0,2	331,4	331,3	331,6
		0,3000	0,0025	325,4	0,4	327,9	327,9	326,8
		0,4001	0,0025	325,1	0,3	325,9	325,9	324,0
		0,5000	0,0026	325,4	0,5	324,5	324,5	322,2
		0,6000	0,0028	323,4	0,8	323,2	323,2	321,0
		0,7002	0,0031	322,1	0,2	322,0	322,0	320,2
		0,7999	0,0035	321,7	0,4	320,7	320,7	319,5
		0,9000	0,0040	319,6	0,2	319,3	319,3	318,7
50,00	0,01	0,1000	0,0026	365,2	0,5	364,8	364,8	364,6
		0,2000	0,0025	355,2	0,2	356,1	356,0	355,3
		0,3000	0,0025	348,7	0,2	351,8	351,7	350,2
		0,4001	0,0025	348,7	0,2	349,3	349,3	347,2
		0,5000	0,0026	348,9	0,6	347,6	347,6	345,3
		0,6000	0,0028	346,9	1,3	346,2	346,2	344,0
		0,7002	0,0031	345,0	0,4	344,9	344,9	343,1
		0,7999	0,0035	344,3	0,3	343,6	343,6	342,3
		0,9000	0,0040	342,4	0,2	342,3	342,3	341,5
100,00	0,01	0,1000	0,0026	388,7	0,5	387,8	387,9	386,0
		0,2000	0,0025	377,4	0,2	378,2	378,2	376,1
		0,3000	0,0025	369,6	0,2	373,0	373,0	370,7
		0,4001	0,0025	369,7	0,4	370,0	370,0	367,4
		0,5000	0,0026	370,2	0,2	367,9	367,9	365,4
		0,6000	0,0028	366,9	1,0	366,3	366,3	364,0
		0,7002	0,0031	365,7	0,4	364,9	364,9	363,0
		0,7999	0,0035	365,1	0,4	363,6	363,6	362,2
		0,9000	0,0040	362,6	0,2	362,4	362,4	361,5

Annexe K : Paramètres des simulations

Schéma 1A

CE1		
Paramètres fixés		
Nombre d'étage	10	
Température	30	°C
Pression	1	atm
Composés clés		
Phase légère	toluène	
Phase lourde	eau	
Modèle	UNIFAC (LL)	

CE2		
Paramètres fixés		
Nombre d'étage	10	
Température	30	°C
Pression	1	atm
Composés clés		
Phase légère	acétate d'isopropyle	
Phase lourde	eau	
Modèle	NRTL (LL)	

CD1				
Paramètres fixés				
Nombre d'étage	17			
Condenseur	total			
Etage d'alimentation	14			
Pression	0,786	bar		
Spécifications				
Taux de récupération du toluène	0,999			
Taux de récupération du propanal	0,85			
Variables				
	Initialisation	unité	minimum	maximum
Taux de reflux	1,6		0,01	10
Puissance du rebouilleur	0,8	MW	0	20
Modèle	NRTL+HOC			

CD2				
Paramètres fixés				
Nombre d'étage	12			
Condenseur	total			
Etage d'alimentation	6			
Pression	0,0629	bar		
Spécifications				
Pureté phénol+furfural	0,995			
Taux de récupération du furfural	0,95			
Variables				
	Initialisation	unité	minimum	maximum
Taux de reflux	2,5		0,1	10
Puissance du rebouilleur	2,3	MW	0	20
Modèle	NRTL+HOC			

CD3				
Paramètres fixés				
Nombre d'étage	20			
Condenseur	total			
Etage d'alimentation	10			
Pression	0,0416	bar		
Spécifications				
Pureté du furfural	0,99	massique		
Débit de furfural	243	kg/h		
Variables				
	Initialisation	unité	minimum	maximum
Taux de reflux	3		0,1	10
Puissance du rebouilleur	0,1	MW	0	5
Modèle	NRTL+HOC			

CD4				
Paramètres fixés				
Nombre d'étage	15			
Condenseur	total			
Etage d'alimentation	7			
Pression	0,542	bar		
Spécifications				
Récupération du méthanol	0,95			
Acétol dans le distillat	10	kg/h		
Variables				
	Initialisation	unité	minimum	maximum
Taux de reflux	1,89		0,1	10
Puissance du rebouilleur	2,4	MW	0	10
Modèle	NRTL+HOC			

CD5				
Paramètres fixés				
Nombre d'étage	12			
Condenseur	total			
Etage d'alimentation	4			
Pression	0,226	bar		
Spécifications				
Pureté acétol+acide acétique	0,995	massique		
Acétol dans le résidu	1130	kg/h		
Variables				
	Initialisation	unité	minimum	maximum
Taux de reflux	0,235		0,1	5
Puissance du rebouilleur	4,1	MW	0	20
Modèle	NRTL+HOC			

CD6				
Paramètres fixés				
Nombre d'étage	60			
Condenseur	total			
Etage d'alimentation	12			
Pression	0,179	bar		
Spécifications				
Pureté de l'acétol	0,99	massique		
Débit d'acétol	1134	kg/h		
Variables				
	Initialisation	unité	minimum	maximum
Taux de reflux	2,5		0,1	10
Puissance du rebouilleur	0,3	MW	0	5
Modèle	NRTL+HOC			

Spécification de Dimensionnement				
Débit de toluène	6000 kg/h	+/- 1%		
Débit d'isopropyle acétate	26000 kg/h	+/- 1%		
Variable				
	initialisation	unité	minimum	maximum
Débit d'appoint de toluène	6000 kg/h		0	6000
Débit d'appoint d'acétate d'isopropy	26000 kg/h		0	26000

Schéma 1B

CE1		
Paramètres fixés		
Nombre d'étage	10	
Température	30	°C
Pression	1	atm
Composés clés		
Phase légère	toluène	
Phase lourde	eau	
Modèle	NRTL (LL)	

CE2		
Paramètres fixés		
Nombre d'étage	10	
Température	30	°C
Pression	1	atm
Composés clés		
Phase légère	acétate d'isopropyle	
Phase lourde	eau	
Modèle	NRTL (LL)	

CD1				
Paramètres fixés				
Nombre d'étage	40			
Condenseur	total			
Etage d'alimentation	30			
Pression	0,786	bar		
Spécifications				
Taux de récupération du toluène	0,999			
Taux de récupération du propanal	0,85			
Variables				
	Initialisation	unité	minimum	maximum
Taux de reflux	0,5		0,01	10
Puissance du rebouilleur	1,44	MW	0	20
Modèle	NRTL+HOC			

CD2				
Paramètres fixés				
Nombre d'étage	18			
Condenseur	total			
Etage d'alimentation	8			
Pression	0,0629	bar		
Spécifications				
Pureté phénol+furfural	0,995			
Taux de récupération du furfural	0,95			
Variables				
	Initialisation	unité	minimum	maximum
Taux de reflux	3,1		0,1	10
Puissance du rebouilleur	6	MW	0	20
Modèle	NRTL+HOC			

CD3				
Paramètres fixés				
Nombre d'étage	20			
Condenseur	total			
Etage d'alimentation	10			
Pression	0,0416	bar		
Spécifications				
Pureté du furfural	0,99	massique		
Débit de furfural	243	kg/h		
Variables				
	Initialisation	unité	minimum	maximum
Taux de reflux	1,8		0,1	10
Puissance du rebouilleur	0,1	MW	0	5
Modèle	NRTL+HOC			

CD4				
Paramètres fixés				
Nombre d'étage	9			
Condenseur	total			
Etage d'alimentation	5			
Pression	0,542	bar		
Spécifications				
Récupération du méthanol	0,95			
Acétol dans le distillat	10	kg/h		
Variables				
	Initialisation	unité	minimum	maximum
Taux de reflux	0,44		0,1	10
Puissance du rebouilleur	0,62	MW	0	10
Modèle	NRTL+HOC			

CD5				
Paramètres fixés				
Nombre d'étage	12			
Condenseur	total			
Etage d'alimentation	4			
Pression	0,226	bar		
Spécifications				
Pureté acétol+acide acétique	0,995	massique		
Acétol dans le résidu	1130	kg/h		
Variables				
	Initialisation	unité	minimum	maximum
Taux de reflux	0,32		0,1	5
Puissance du rebouilleur	4,8	MW	0	20
Modèle	NRTL+HOC			

CD6				
Paramètres fixés				
Nombre d'étage	65			
Condenseur	total			
Etage d'alimentation	17			
Pression	0,179	bar		
Spécifications				
Pureté de l'acétol	0,99	massique		
Débit d'acétol	1134	kg/h		
Variables				
	Initialisation	unité	minimum	maximum
Taux de reflux	5,3		0,1	10
Puissance du rebouilleur	0,87	MW	0	5
Modèle	NRTL+HOC			

Spécification de Dimensionnement				
Débit de toluène	30000 kg/h	+/- 1%		
Débit d'isopropyle acétate	27000 kg/h	+/- 1%		
Variable				
	initialisation	unité	minimum	maximum
Débit d'appoint de toluène	30000 kg/h		0	30000
Débit d'appoint d'acétate d'isopropy	27000 kg/h		0	27000

Schéma 2

CE1		
Paramètres fixés		
Nombre d'étage	10	
Température	30	°C
Pression	1	atm
Composés clés		
Phase légère	acétate d'isopropyle	
Phase lourde	eau	
Modèle	NRTL (LL)	

CD1				
Paramètres fixés				
Nombre d'étage	11			
Condenseur	total			
Etage d'alimentation	4			
Pression	0,193	bar		
Spécifications				
Acétate d'isopropyle dans le résidu	9	kg/h		
Acétol dans le résidu	1130	kg/h		
Variables				
	Initialisation	unité	minimum	maximum
Taux de reflux	1,3		0,1	10
Puissance du rebouilleur	4,7	MW	0	20
Modèle	NRTL+HOC			

CD2				
Paramètres fixés				
Nombre d'étage	40			
Condenseur	total			
Etage d'alimentation	20			
Pression	1	atm		
Taux de reflux	1			
Spécifications				
Taux de récupération d'acétate d'iso	0,99			
Variables				
	Initialisation	unité	minimum	maximum
Puissance du rebouilleur	2,32	MW	0	20
Modèle	NRTL+HOC			

CD3				
Paramètres fixés				
Nombre d'étage	65			
Condenseur	total			
Etage d'alimentation	30			
Pression	0,121	bar		
Spécifications				
Pureté d'acide acétique	0,99	massique		
Acide acétique dans le résidu	9	kg/h		
Variables				
	Initialisation	unité	minimum	maximum
Taux de reflux	11		0,1	20
Puissance du rebouilleur	1,6	MW	0	20
Modèle	NRTL+HOC			

CD4				
Paramètres fixés				
Nombre d'étage	50			
Condenseur	total			
Etage d'alimentation	18			
Pression	0,0314	bar		
Spécifications				
Pureté d'acétol	0,99	massique		
Débit d'acétol	1134	kg/h		
Variables				
	Initialisation	unité	minimum	maximum
Taux de reflux	10		0,1	20
Puissance du rebouilleur	0,29	MW	0	5
Modèle	NRTL+HOC			

CD5				
Paramètres fixés				
Nombre d'étage	17			
Condenseur	total			
Etage d'alimentation	11			
Pression	0,0418	bar		
Spécifications				
Pureté du furfural	0,99	massique		
Débit de furfural	243	kg/h		
Variables				
	Initialisation	unité	minimum	maximum
Taux de reflux	3,9		0,1	20
Puissance du rebouilleur	0,14	MW	0	5
Modèle	NRTL+HOC			

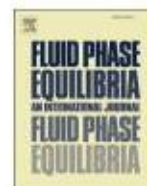
Spécification de Dimensionnement				
Débit d'isopropyle acétate		25000 kg/h	+/- 1%	
Variable				
	initialisation	unité	minimum	maximum
Débit d'appoint	25000 kg/h		0	25000

Annexe L : Article



Contents lists available at ScienceDirect

Fluid Phase Equilibria

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

Liquid-liquid equilibria of water + solutes (acetic acid/ acetol/furfural/ guaiacol/methanol/phenol/propanal) + solvents (isopropyl acetate/ toluene) ternary systems for pyrolysis oil fractionation

Charlie Stephan ^a, Moussa Dicko ^{a, b}, Paolo Stringari ^a, Christophe Coquelet ^{a, *}

^a Mines ParisTech, PSL Research University, CTP - Centre of Thermodynamics of Processes, 35 Rue Saint Honoré, 77305, Fontainebleau, France

^b Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, CNRS LSPM UPR 3407, 93430 Villetaneuse, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 February 2018

Received in revised form

14 April 2018

Accepted 16 April 2018

Available online 20 April 2018

Keywords:

Pyrolysis oil

Liquid-liquid equilibrium

Solvents extraction

Biorefinery

ABSTRACT

Solvent extraction of valuable compounds from pyrolysis oil is a promising way for biorefineries optimization, and the design of such operations requires accurate thermodynamic models based on experimental data. Liquid-liquid equilibria (LLE) were investigated at atmospheric pressure and 298.15, 303.15 and 313.15 K between pyrolysis oil compounds in aqueous phase and organic solvents. New liquid-liquid equilibrium data were measured involving seven typical pyrolysis oil organic compounds (acetic acid, acetol, furfural, guaiacol, methanol, phenol and propanal), water and two potential extraction solvents (Toluene and Isopropyl acetate). These new datasets together with literature LLE data have been correlated with UNIQUAC and NRTL models. Both compositions and solutes partition coefficients have been successfully correlated with those models.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The use of renewable and low environmental impact raw materials for energy and chemicals production is one of the major 21st century's concerns. Bio-refineries are particularly adapted to this requirement since their aim is to produce multiple products including bio-sourced fuels and industrial chemicals [1]. Biomass can be converted in various chemicals via thermochemical treatments such as gasification, fast pyrolysis and liquefaction. Fast pyrolysis of lignocellulosic biomass leads to solid char, bio-oil and non-condensable gas with different yields depending on the type of biomass treated and on the operating conditions of pyrolysis process [2]. Pyrolysis oil, which is the main product of this process, contains hundreds of oxygenated compounds such as acids, ketones, aldehydes, alcohols, furanic and phenolic compounds [3–6]. Extraction of organic compounds from pyrolysis oil aqueous fraction is a promising way for the optimization of second generation bio-refineries, as it allows producing valuable chemicals, while the organic fraction can be used to produce bio-fuels [7], [8]. Concerning the process, liquid-liquid extraction is one of the most suitable operations for pyrolysis oil aqueous phase fractionation. By

addition of a solvent in the pyrolysis oil aqueous phase, the organic compounds distribute in certain proportion in the water-rich phase and in the solvent-rich phase. The possibility of recovering the target chemicals depends on the selectivity of the solvent. The choice of the solvent is then one key aspect in the design of the liquid-liquid extraction operation. Many solvents have been investigated based on the methodology developed by Gani et al. [9]. The following criterions have been used: price, toxicity, physico-chemical properties (such as viscosity, interfacial tension, boiling temperature ...) and efficiency (selectivity, partition coefficients, solvent loss). The price, toxicity and physico-chemical data were retrieved from literature and the efficiency criteria were predicted with the modified UNIFAC (Dortmund) model [10]. The solvents selected were Toluene and Isopropyl acetate. Toluene is used to extract aldehydes, ketones, phenolic and furanic compounds from aqueous phase. Isopropyl acetate is used to extract the other components from aqueous phase (acids, alcohols, cetoalcohols, and glycols).

The process conception and design of separation operations requires accurate thermodynamic models. In the case of liquid-liquid extraction, the model will give information about the Liquid-Liquid Equilibrium (LLE) between the solutes, the solvents and water (diluent) and will calculate the partition coefficient and the selectivity of the solutes between aqueous and organic phase.

* Corresponding author.

E-mail address: christophe.coquelet@mines-paristech.fr (C. Coquelet).

The aim of this work is to provide an accurate thermodynamic model for the representation of liquid-liquid equilibria between water, pyrolysis oil organic compounds and extraction solvents. The solutes considered are acetol, acetic acid, furfural, guaiacol, methanol, phenol and propanal, which are representative molecules of the different chemical families composing the pyrolysis oil aqueous phase. Some experimental LLE datasets have already been measured in this way and were available in the literature. This article also provides new sets of LLE data. Table 1 presents the LLE systems data measured in this work and the ones already available in the literature. All these LLE data were used for the modeling.

2. Experimental

2.1. Materials

Table 2 presents the chemicals used in this work. Components purity was assessed by gas chromatography and by measuring the refraction index of pure components, and comparing it with the reference values. No further purification was done after this analysis showed no significant impurities. Water was purified by a Millipore system with a 0.22 μm membrane.

2.2. Experimental apparatus

Experimental work was carried out at CTP laboratory. The apparatus and experimental procedure for the LLE measurements were identical to the ones presented in a previous publication of Auger et al. [21] and were based on the “static analytical method”. The LLE glass cell, with a volume of 100 mL, was enclosed with a stainless steel end-cap, and was equipped with three sampling points for the liquid phase I, the liquid phase II and the vapor phase (which was not used). The sampling points were equipped with air-tight septa to prevent any loss of material. The temperature was measured using a Pt100 Ω platinum probe ($u(T) = 0.05 \text{ K}$).

All measurements were done at atmospheric pressure. The chemicals were introduced in the cell in adequate amount so that the interface between the liquid phases was above the heavy liquid phase sampling point and under the light liquid phase sampling point. The cell was introduced in a water bath and the temperature set to the desired value and the magnetic stirrer switched on. The two phase mixture was stirred for at least 1 h and then the stirrer was switched off and the mixture was allowed to reach equilibrium

during at least 2 h. Approximately 0.5 mL of each phase was sampled and their compositions were measured by gas chromatography. All samples were injected into the Gas Chromatograph (temperature of injector is equal to 200 °C, flow of carrier gas (helium) equal to 20 mL per minute). FID temperature was set to 200 °C and TCD temperature was set to 180 °C. All columns used were 2 meters length and with a diameter of 2 mm. Table 3 presents the columns names and the temperature profiles for the systems studied.

The GC detectors (TCD and FID) were calibrated by injecting known quantities of each chemical using GC liquid syringes. Uncertainties methods and calculations are provided in appendix.

Othmer and Tobias correlation for tie-lines [22] was used to assess the smoothed trend of the data measured.

3. Models

3.1. Thermodynamic models

The activity coefficients were calculated using NRTL [23] and UNIQUAC [24] Excess Gibbs Energy models.

For NRTL model, $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij})$ and $\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T}$, where α_{ij} is the non-randomness parameters, and a_{ij} and b_{ij} are respectively the temperature dependent and temperature independent binary interaction parameters. The use of NRTL requires three sets of parameters a_{ij} , b_{ij} and α_{ij} . For the studied systems α_{ij} was set equal to α_{ji} .

For UNIQUAC model $\tau_{ij} = \exp\left(a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T}\right)$, where a_{ij} and b_{ij} are respectively the temperature dependent and temperature independent binary interaction parameters. The use of NRTL model requires two sets of parameters a_{ij} and b_{ij} . The use of UNIQUAC model requires two sets of parameters a_{ij} , b_{ij} , and r_i and q_i parameters that are listed in Table 4.

3.2. Data regression

The α_{ij} parameters of NRTL equation were set to the recommended values by Renon and Prausnitz [23], depending on the type of components (non-polar, polar and self associative, or polar and non-self associative). When the correlation between the data calculated with the NRTL model and the experimental data was not satisfactory the α_{ij} parameters was regressed.

In order to regress the binary interaction parameters for both

Table 1
Systems considered for the modeling of LLE.

N°	Systems	Temperature (K)	Source
1	Water + Furfural	273–363	[9]
2	Water + Guaiacol	298–323	[10]
3	Water + Phenol	273–340	[11]
4	Water + Propanal	288–313	[12]
5	Water + Isopropyl acetate	282–348	[13]
6	Water + Toluene	273–363	[14]
7	Water + Isopropyl acetate + Acetic acid	298	[15]
8	Water + Isopropyl acetate + Acetol	298, 323	this work
9	Water + Isopropyl acetate + Furfural	298, 323	this work
10	Water + Isopropyl acetate + Guaiacol	298, 323	this work
11	Water + Isopropyl acetate + Methanol	298, 323	this work
12	Water + Isopropyl acetate + Phenol	298, 323	[16], this work
13	Water + Isopropyl acetate + Propanal	298, 313	this work
14	Water + Toluene + Acetic acid	298, 313	[17]
15	Water + Toluene + Acetol	298, 323	this work
16	Water + Toluene + Furfural	303	[18]
17	Water + Toluene + Methanol	298	[19]
18	Water + Toluene + Phenol	293, 303, 313	[20]
19	Water + Toluene + Propanal	298, 313	this work

Table 2

Chemical samples used for experimental work.

Chemicals	CAS number	Supplier	Purity (area %)	Analysis method ^a	Refractive index	
					Measured ^b at 20 °C and 101.25 kPa	Supplier
Acetol	116-09-6	Fisher Scientific	>95.0%	GC	1.4262	–
Furfural	98-01-1	Sigma Aldrich	>99.0%	GC	1.5264	1.5261
Guaiacol	90-05-1	Fisher Scientific	>99.0%	GC	1.5441	1.5429
Methanol	67-56-1	Sigma Aldrich	>99.99%	GC	1.3293	1.3292
Phenol	108-95-2	Sigma Aldrich	>99.5%	GC	1.5405 ^c	1.5408 ^c
Propanal	123-38-6	Fisher Scientific	>99.0%	GC	1.3644	1.3646
Toluene	108-88-3	Sigma Aldrich	>99.9%	GC	1.4969	1.4967
Isopropyl acetate	108-21-4	VWR	>99.0%	GC	1.3779	1.3773

^a GC: gas chromatography.^b Measured with an Anton Paar Abbemat 300 Refractometer (standard uncertainty: refractive index $u(n_D) = 10^{-4}$ pressure (GE Druck DPI 142 Barometric Indicator) $u(p) = 0.029$ kPa, and temperature $u(T) = 0.03$ °C).^c Measured at $T = 41$ °C.**Table 3**

Chromatograph conditions for the compositions measurements within the different systems.

Systems	Column name	Temperature profile				
		Initial temperature (K)	Level time (min)	Increasing rate (°C/min)	Final temperature (K)	Level time (min)
8, 9, 10, 12	Chromosorb100	90	2	5	110	2
11, 13	20%OV210	120	2	20	180	5
15	30%RTX1	85	6	–	–	–
19	20%OV210	60	2	5	80	–

Table 4 r_i and q_i parameters of considered components for UNIQUAC model.

Chemical	r_i^a	q_i^a
Acetol	2.874	2.612
Acetic acid	2.202	2.072
Furfural	3.172	2.500
Guaiacol	4.531	3.512
Methanol	1.431	1.432
Phenol	3.552	2.680
Propanal	2.574	2.336
Water	0.920	1.400
Toluene	3.923	2.968
Isopropyl acetate	4.152	3.652

^a Values from Simulis™ software.

models, different objective functions were used depending of the available data. For the pairs of components with partial miscibility the binary interaction parameters were regressed on the binary systems LLE data, and for the pairs of miscible components the binary interaction parameters were regressed on the ternary systems LLE data.

3.2.1. Binary systems

For both models binary interaction parameters between two components with partial miscibility, as it is the case in systems 1 to 6 (see Table 1), were regressed on the binary systems LLE. For these pairs of components both a_{ij} and b_{ij} parameters of each activity coefficient model were regressed as the data available for the corresponding binary systems cover a large range of temperature. The objective function used for the regression of these parameters was the following equation (Eq. (5)).

$$OF_1 = \sum_{k=1}^{NP} \sum_{i=1}^2 \left(\frac{x_{k,i,calc}^{org} - x_{k,i,exp}^{org}}{\sigma_{k,i,exp}} \right)^2 \quad (5)$$

Where $x_{k,i,calc}$ is the mole fraction calculated of component i for the k^{th} experimental value; $x_{k,i,exp}$ is the mole fraction measured of

component i for the k^{th} experimental value; NP is the number of points in the data sets; and $\sigma_{k,i,exp}$ is the uncertainty on the mole fraction measured of component i for the k^{th} experimental value.

3.2.2. Ternary systems

The binary interaction parameters of components that are miscible were regressed on ternary systems LLE data sets. For these systems, only temperature independent parameters (b_{ij}) were regressed as the data sets are available at one, two, or three temperatures only (see Table 1). It is to be noted that the binary interaction parameters of water-methanol, water-acetic acid and water-acetol systems are involved in two ternary systems, corresponding to the two solvents considered. Thus, these parameters were regressed using both systems datasets at the same time in order to obtain consistent values for the parameters. The objective function (Eq. (6)) takes into account the partition coefficient K_i in the calculations of the parameters as it is a key value for the liquid-liquid extraction simulation and conception.

$$OF_2 = \sum_{k=1}^{NP} \sum_{i=1}^{NC} \left[\left(\frac{x_{k,i,calc}^{org} - x_{k,i,exp}^{org}}{\sigma_{k,i,exp}} \right)^2 + \left(\frac{x_{k,i,calc}^{aq} - x_{k,i,exp}^{aq}}{\sigma_{k,i,exp}} \right)^2 + \left(\frac{K_{k,solute,calc} - K_{k,solute,exp}}{\sigma_{K,solute,k,exp}} \right)^2 \right] \quad (6)$$

Where $x_{k,i,calc}$ is the mole fraction calculated of component i for the k^{th} experimental value; $x_{k,i,exp}$ is the mole fraction measured of component i for the k^{th} experimental value; NP is the number of points in the data sets; NC is the number of components in the dataset; aq refers to the aqueous phase; org refers to the organic phase; $K_{k,solute,calc}$ is the partition coefficient of the solute between organic and aqueous phases, detailed in equation (Eq. (7)); $\sigma_{k,i,exp}$ is the uncertainty on the mole fraction measured of component i for the k^{th} experimental value; $\sigma_{K,solute,k,exp}$ is the uncertainty on the partition coefficient obtained with experimental data.

$$K_i = \frac{x_i^{org}}{x_i^{aq}} \quad (7)$$

Commercial software Simulis™ from PROSIM, France, was used to correlate the experimental data with the UNIQUAC and NRTL models.

4. Results and discussion

In the supplementary work, Tables 1–8 present the results with the uncertainties obtained for the ternary systems LLE.

The empirical tie-line Othmer-Tobias correlation (Eq. (8) [22]) was used in order to check the smoothed trend of the experimental LLE data.

$$\ln\left(\frac{1-x_1^I}{x_1^I}\right) = a + b \ln\left(\frac{1-x_3^II}{x_3^II}\right) \quad (8)$$

Where x_1^I is the mole fraction of water in the aqueous phase, x_3^II is the mole fraction of solvent in the organic phase, a and b are adjusted on experimental data. Two examples are presented in Figs. 1 and 2 for the water-acetol-toluene and water-guaiacol-isopropyl acetate systems respectively. All the charts are available in supplementary work (Figs. 1–8). We can observe that all charts have a smoothed trend and most of the determination coefficients are close to 1. The only datasets that have low determination coefficients are the ones of the water-guaiacol-isopropyl acetate system. If we take into account the accuracies of the Othmer-Tobias's approach of testing reliability of LLE data, we can see that the datasets reliability is satisfactory (Fig. 2).

A density inversion phenomenon is observed for systems containing furfural, guaiacol or phenol. These solutes have higher densities than water, while the solvents used in this work have lower densities than water. The organic phase, mostly containing solvent and solute, has lower density than the aqueous phase when its composition is rich in solvent, and higher density than the aqueous phase when its composition is rich in solute. When organic phase density is equal to aqueous phase density, an emulsion is obtained but decantation is impossible as gravity plays insufficient role as the driving force for phase separation. This phenomenon has not been deeply investigated because it has no impact on the liquid-liquid extraction process of the pyrolysis oil since the solutes concentrations are too low for causing the described phenomenon. However, it has an impact on the measurements. When organic phase and aqueous phase densities are similar, decantation phenomenon is much slower and may be incomplete when sampling. The density inversion phenomenon can be investigated by analyzing the density variations of each phase in order to find the

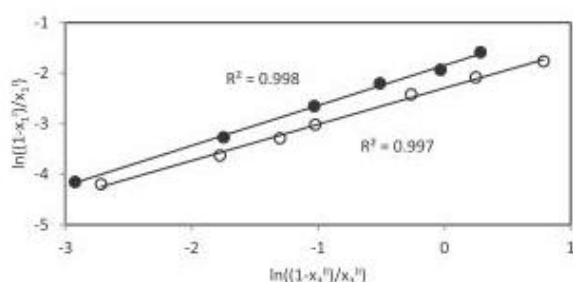


Fig. 1. Data treatment of the ternary system water (1) - acetol (2) - toluene (3) using the Othmer-Tobias correlation (○): 298.15 K, and (●): 323.15 K.

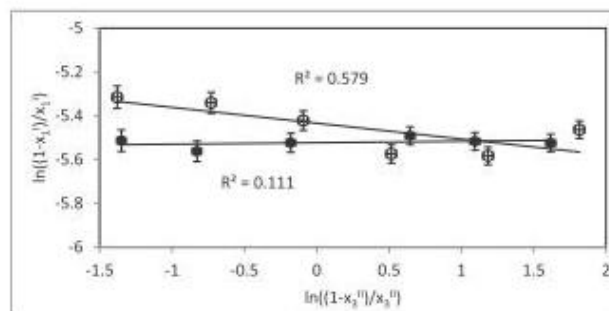


Fig. 2. Data treatment of the ternary system water (1) - guaiacol (2) - isopropyl acetate (3) using the Othmer-Tobias correlation (○): 298.15 K, and (●): 323.15 K.

compositions in which the density of the two phases is the same.

For the purpose of this work, the thermodynamic models should represent properly the molar compositions and the partition coefficients of solutes, and especially for low solute concentrations. All the calculated LLE values and the ternary diagrams are presented in supplementary work (Tables 9–27 and Figs. 9–39). As examples, the LLE ternary diagrams for water-acetol-isopropyl acetate and water-methanol-isopropyl acetate are presented in Figs. 3 and 4.

All the NRTL model α_{ij} parameters were fixed at the recommended values except for the isopropyl acetate-phenol binary because it allowed a significant improvement of the representation of the water-phenol-isopropyl acetate ternary system LLE experimental data. Fig. 5 is the LLE ternary diagram for water-phenol-isopropyl acetate system at 323.15 K with the experimental data and the calculated values with NRTL model with the recommended α_{ij} parameter (0.47) and with NRTL model with the regressed α_{ij} parameter (−0.093).

For water-acetol-isopropyl acetate system (Fig. 3, supplementary work, Table 16, Fig. 17) the compositions calculated by the models showed a significant deviation from the experimental data when approaching the liquid-liquid critical point. For acetol lower concentration, the models were accurate. NRTL model was slightly more accurate than UNIQUAC model for this system. For water-guaiacol-isopropyl acetate and water-furfural-isopropyl acetate systems (supplementary work, Tables 17 and 18, Figs. 18, 19, 20 and 21), an accurate representation of the data with NRTL model was obtained, but UNIQUAC model was unable to represent accurately the experimental LLE data for these systems. For water-furfural-toluene system (supplementary work, Table 24, Fig. 32), an accurate representation of the data with UNIQUAC model was obtained, and NRTL model showed significant deviation for high furfural concentrations. For ternary systems containing phenol (supplementary work, Table 20, Figs. 25 and 26), a significant deviation between calculated and experimental data was obtained for both models.

The average absolute deviation (AAD, Eq. (9)) for all the systems is presented in Tables 5 and 6, and the parity charts of partition coefficients of solutes (experimental vs. calculated) are presented in supplementary work (Figs. 40–63).

$$AAD = \frac{\sum_{i=1}^N |x_{i,calc} - x_{i,exp}|}{N} \quad (9)$$

The AAD on the molar compositions is 0.0089 with the UNIQUAC model and 0.0082 with the NRTL model. We can observe that both models represented the data with a good agreement and that the NRTL model was slightly better for the systems considered.

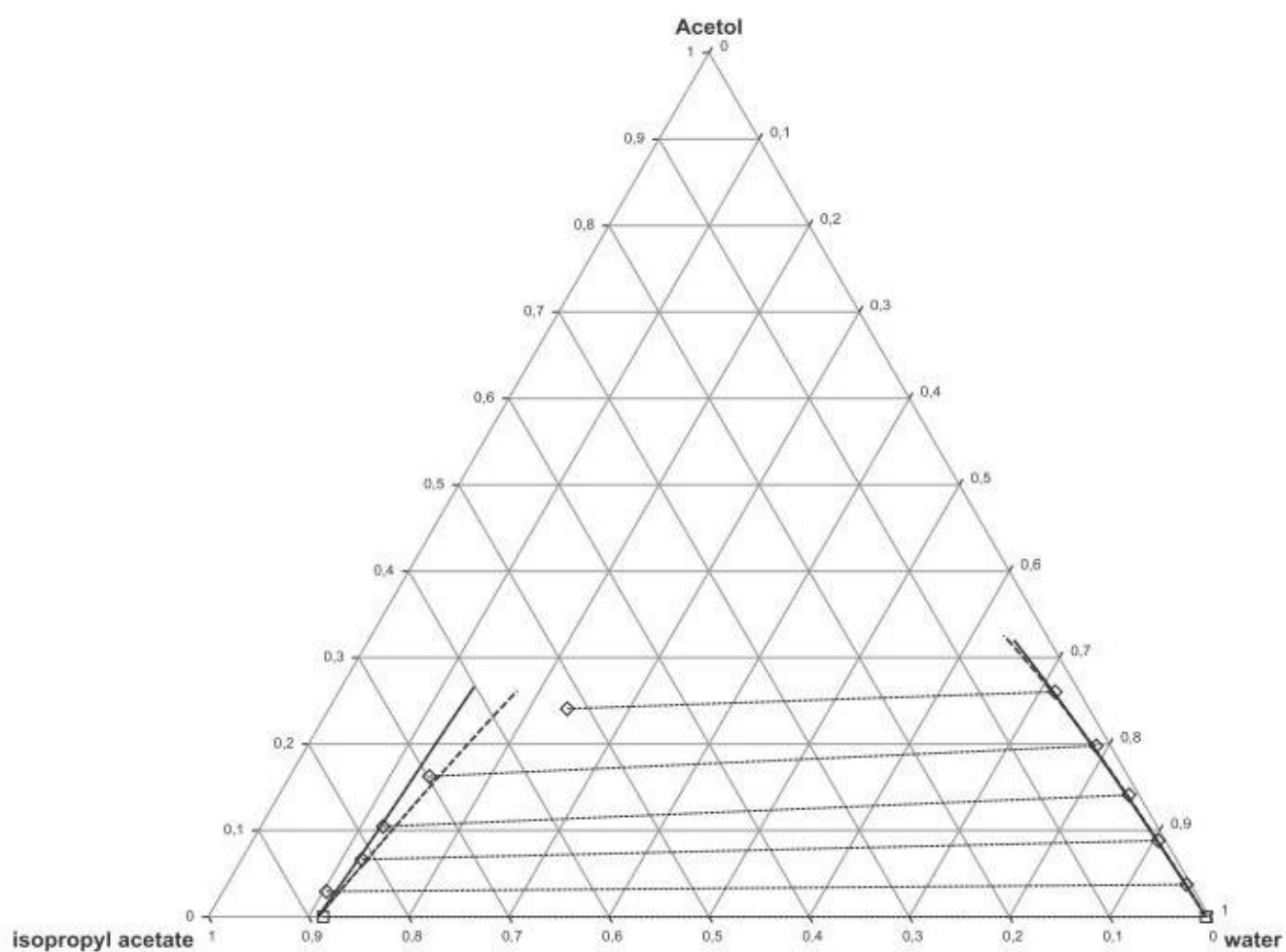


Fig. 3. Ternary diagram for water - acetol - isopropyl acetate system LLE at 323.15 K and atmospheric pressure, (□): experimental data [13], (◇): experimental data [this work], (—): UNIQUAC model, (---): NRTL model.

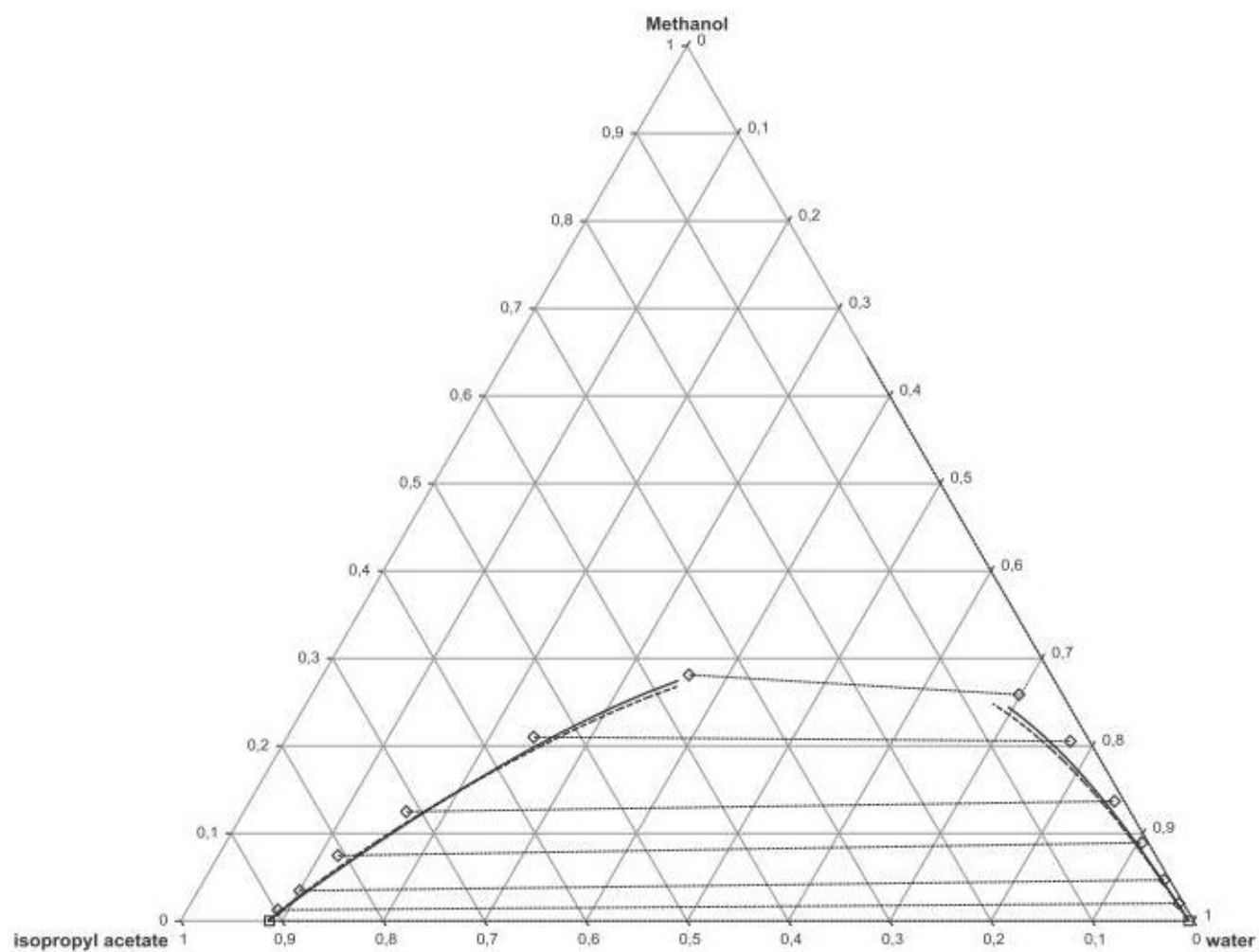


Fig. 4. Ternary diagram for water - methanol - isopropyl acetate system LLE at 298.15 K and atmospheric pressure, (\square): experimental data [13], (\diamond): experimental data [this work], (—): UNIQUAC model, (---): NRTL model.

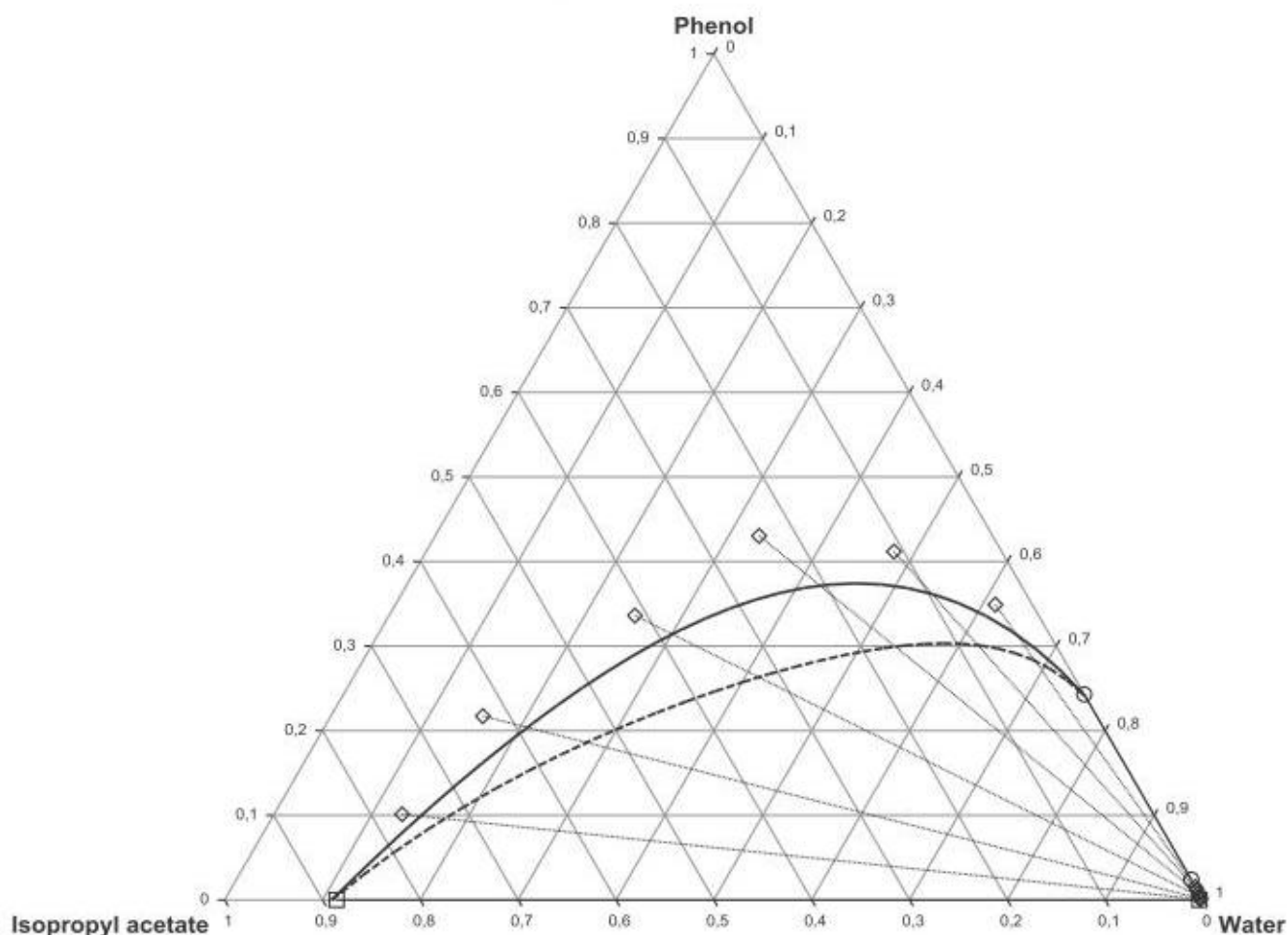


Fig. 5. Ternary diagram for water - phenol - isopropyl acetate system LLE at 323.15 K and atmospheric pressure. (□): experimental data [13], (○): experimental data [11], (◇): experimental data [this work]. (—): NRTL model with recommended parameter [23], (---): NRTL model with regressed parameter.

These two activity coefficient models calculate data with a significant deviation with experimental data. Practically, thermodynamic models with parameter adjusted on experimental data should represent the LLE for the considered systems more accurately. This deviation should be contextualized in the frame of extraction process simulations. The use of this model with the regressed parameters still represents an improvement, and it allows estimating the compositions and partition coefficients with an error of less than 20%.

The binary interaction parameters for both models are presented in Table 7.

5. Conclusion

In this study, new LLE data were measured from 298.15 K to 323.15 K at atmospheric pressure for eight ternary mixtures with static analytical method. These mixtures represent typical systems involved in biorefinery processes. They were combined with other

Table 5

Average Absolute Deviations (AAD) for the compositions calculated with UNIQUAC and NRTL models with respect to the experimental data for binary systems.

Systems ^a	UNIQUAC				NRTL			
	Organic phase		Aqueous phase		Organic phase		Aqueous phase	
	water	solute	water	solute	water	solute	water	solute
1	0.0055	0.0055	0.00094	0.00094	0.0090	0.0091	0.0013	0.0013
2	0.0024	0.0024	0.00010	0.00010	0.0038	0.0038	0.000031	0.000031
3	0.011	0.014	0.0059	0.0050	0.0078	0.0097	0.0052	0.0038
4	0.014	0.013	0.0096	0.0089	0.0071	0.0071	0.0078	0.0078
5	0.0034	0.0026	0.00011	0.00011	0.0024	0.0028	0.00014	0.00015
6	0.00029	0.00030	0.000023	0.000024	0.00026	0.00026	0.000023	0.000022
AAD	0.0061	0.0064	0.0028	0.0025	0.0051	0.0055	0.0024	0.0022

Table 6

Average Absolute Deviations (AAD) for the compositions calculated with UNIQUAC and NRTL models with respect to the experimental data for ternary systems.

Systems ^a	UNIQUAC						NRTL					
	Organic phase			Aqueous phase			Organic phase			Aqueous phase		
	water	solute	solvent	water	solute	solvent	water	solute	solvent	water	solute	solvent
7	0.026	0.0091	0.017	0.00093	0.0031	0.0034	0.022	0.0042	0.017	0.0045	0.0020	0.0038
8	0.019	0.0083	0.026	0.0069	0.0061	0.0028	0.018	0.0061	0.021	0.0067	0.0050	0.0026
9	0.031	0.015	0.016	0.00059	0.00037	0.00050	0.024	0.013	0.011	0.00087	0.00095	0.00045
10	0.053	0.029	0.024	0.00027	0.00012	0.00020	0.025	0.014	0.011	0.00029	0.00016	0.00030
11	0.019	0.0028	0.020	0.0061	0.0019	0.0065	0.018	0.0038	0.021	0.013	0.0046	0.012
12	0.075	0.040	0.036	0.0018	0.0016	0.00022	0.035	0.017	0.019	0.0014	0.0012	0.00023
13	0.018	0.0086	0.0096	0.0046	0.0044	0.00056	0.015	0.0064	0.0084	0.0054	0.0052	0.00059
14	0.0034	0.0023	0.0028	0.0020	0.0021	0.00040	0.0018	0.0033	0.0047	0.0026	0.0027	0.00042
15	0.0015	0.0077	0.0076	0.0064	0.0031	0.0034	0.0016	0.0090	0.0098	0.0074	0.0017	0.0071
16	0.016	0.0060	0.010	0.0013	0.0013	0.00012	0.050	0.027	0.023	0.00093	0.00080	0.00014
17	0.0039	0.0057	0.0074	0.0020	0.0038	0.0027	0.0046	0.0078	0.0044	0.0066	0.0059	0.0027
18	0.033	0.019	0.014	0.039	0.0021	0.00012	0.059	0.027	0.032	0.0014	0.0014	0.00011
19	0.017	0.0081	0.0095	0.0027	0.0027	0.00011	0.017	0.0078	0.0092	0.0030	0.0031	0.00011
AAD	0.024	0.012	0.015	0.0057	0.0025	0.0016	0.022	0.011	0.015	0.0042	0.0027	0.0023

^a The system numbers refers to the ones in Table 1.

Table 7

Binary interaction parameters for UNIQUAC and NRTL models.

Component i	Component j	UNIQUAC				NRTL				
		a_{ij} (–)	a_{ji} (–)	b_{ij} (K)	b_{ji} (K)	a_{ij} (–)	a_{ji} (–)	b_{ij} (K)	b_{ji} (K)	α (–)
water	furfural	–1.782	3.109	425.6	–1111	3.471	–3.338	31.44	1264	0.3
water	guaiacol	–3.988	5.600	1096	–1857	5.884	–5.185	–288.8	1807	0.3
water	isopropyl acetate	–1.828	1.774	450.7	–1015	7.790	–0.4584	–1015	669.9	0.3
water	phenol	–0.01308	1.062	–569.5	–55.63	1.228	–5.239	764.7	1662	0.47
water	propanal	–2.429	1.215	710.5	–710.0	7.604	1.696	–1674	–217.4	0.3
water	toluene	–1.102	1.766	29.73	–1373	7.119	–2.440	–96.85	1855	0.2
water	acetol	0	0	446.4	–1997	0	0	–304.7	388.3	0.3
water	acetic acid	0	0	–20.50	222.3	0	0	–409.4	904.7	0.3
water	methanol	0	0	497.3	–2023	0	0	–134.6	–674.4	–0.093
isopropyl acetate	propanal	0	0	17.72	–20.29	0	0	3844	–181.4	0.3
isopropyl acetate	furfural	0	0	–10.79	10.49	0	0	–99.63	205.7	0.47
isopropyl acetate	phenol	0	0	–547.8	384.6	0	0	825.0	–275.3	0.3
isopropyl acetate	guaiacol	0	0	–4.119	45.83	0	0	616.4	–182.2	0.47
isopropyl acetate	acetol	0	0	91.54	–137.8	0	0	493.4	296.2	0.3
isopropyl acetate	acetic acid	0	0	283.8	–29.20	0	0	–79.78	14.74	0.3
isopropyl acetate	methanol	0	0	–445.5	164.4	0	0	614.0	–435.4	0.3
toluene	propanal	0	0	–23.70	3.452	0	0	–98.03	–276.3	0.3
toluene	furfural	0	0	–1290	272.1	0	0	–166.1	498.9	0.3
toluene	phenol	0	0	–291.1	91.56	0	0	–419.8	314.3	0.3
toluene	guaiacol	0	0	–0.1296	–311.0	0	0	–445.1	265.4	0.3
toluene	acetol	0	0	–109.5	–74.79	0	0	393.2	439.9	0.47
toluene	acetic acid	0	0	28.90	–124.7	0	0	73.64	369.3	0.47
toluene	methanol	0	0	–508.9	43.68	0	0	399.3	384.4	0.47

LLE data available in the literature and were represented accurately with NRTL and UNIQUAC activity coefficient models. The modeling of these systems is valuable for the simulation of liquid-liquid extraction process of oxygenated compounds from pyrolysis oil aqueous phase using two solvents. According to the literature and the measured data, toluene is considered to be a good candidate as extraction solvent for phenol, furfural and propanal. However, toluene is a toxic a petroleum based solvent and alternative solvents should be investigated. Similarly, Isopropyl acetate is considered to be a good candidate as extraction solvent for all the solutes considered.

Appendix

The uncertainties on the molar compositions have been calculated based on the error of measurements on the FID and TCD. The calibration of the detectors was done by injecting known values of products. Linear correlations between the chromatogram peaks

areas and the molar quantities of injected products was done. The relative error $\left(\frac{\Delta n_i}{n_i}\right)$ of the correlations is less than 6.0%. The distribution of the values of the molar quantities has been considered rectangular. Thus, the uncertainty on the molar quantities is $u(n_i) = \frac{\Delta n_i}{\sqrt{3}}$.

The calculation of the uncertainties on the molar composition was calculated as follow:

$$\frac{u(x_i)}{x_i} = \sqrt{(1-x_i)^2 \cdot \left(\frac{u(n_i)}{n_i}\right)^2 + \sum_{j \neq i} \left[x_j^2 \cdot \left(\frac{u(n_j)}{n_j}\right)^2 \right]}$$

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.04.016>.

References

- [1] F. Cherubini, The biorefinery concept: using biomass instead of oil for producing energy and chemicals, *Energy Convers. Manag.* 51 (2010) 1412–1421.
- [2] A.V. Bridgwater, D. Meier, D. Radlein, An overview of fast pyrolysis of biomass, *Org. Geochem.* 30 (1999) 1479–1493.
- [3] V. Chiodo, G. Zafarana, S. Maisano, S. Freni, F. Urbani, Pyrolysis of different biomass: direct comparison among *Posidonia oceanica*, lacustrine alga and white-pine, *Fuel* 164 (2016) 220–227.
- [4] A. Oasmaa, D. Meier, Norms and standards for fast pyrolysis liquids; 1. Round robin test, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 73 (2015) 323–334.
- [5] C.-P. Hsu, A.-N. Huang, H.-P. Kuo, Analysis of the rice husk pyrolysis products from a fluidized bed reactor, *Procedia Eng.* 102 (2015) 1183–1186.
- [6] J.I. Montoya, et al., Bio-oil production from Colombian bagasse by fast pyrolysis in a fluidized bed: an experimental study, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 112 (2015) 379–387.
- [7] C.R. Vitasari, G.W. Meindersma, A.B. de Haan, Water extraction of pyrolysis oil: the first step for the recovery of renewable chemicals, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 7204–7210.
- [8] 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, *Separ. Purif. Technol.* 95 (2012) 39–43.
- [9] R. Gani, C. Jiménez-González, D.J.C. Constable, Method for selection of solvents for promotion of organic reactions, *Comput. Chem. Eng.* 29 (2005) 1661–1676.
- [10] J. Gmehling, J. Li, M. Schiller, A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties 32 (1993).
- [11] L.V. Erichsen, E. Dobbert, The reciprocal relation of solubility of alkylphenols and water, *Brennst. Chem.* 36 (1955) 338–345.
- [12] R.M. Stephenson, Mutual solubility of water and aldehydes, *J. Chem. Eng. Data* 38 (1993) 630–633.
- [13] R.M. Stephenson, J. Stuart, Mutual binary solubilities: water-alcohols and water-esters, *J. Chem. Eng. Data* 31 (1986) 56.
- [14] R.M. Stephenson, Mutual solubilities: water-ketones, water-ethers, and water-gasoline-alcohols, *J. Chem. Eng. Data* 37 (1992) 80–95.
- [15] K. Hlavatý, J. Linek, Liquid-liquid equilibria in four ternary acetic acid-organic solvent-water systems at 24.6°C, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 38 (1973) 374–378.
- [16] J.R. Alvarez Gonzalez, E.A. Macedo, M.E. Soares, A.G. Medina, Liquid-liquid equilibria for ternary systems of water-phenol and solvents: data and representation with models, *Fluid Phase Equil.* 26 (1986) 289–302.
- [17] J. Saien, M. Mozafarvandi, S. Daliri, M. Norouzi, (Liquid + liquid) equilibria for the ternary (water + acetic acid + toluene) system at different temperatures: experimental data and correlation, *J. Chem. Thermodyn.* 57 (2013) 76–81.
- [18] J.R. Croker, R.G. Bowrey, Liquid extraction of furfural from aqueous solution, *Ind. Eng. Chem. Fund.* 23 (1984) 480–484.
- [19] K. Tamura, Y. Chen, T. Yamada, Ternary and quaternary Liquid-Liquid equilibria for fuel additives of the water + methanol + toluene and water + methanol + toluene + methyl tert-butyl ether or tert-amyl methyl ether systems at 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 46 (2001) 1381–1386.
- [20] K. Tochigi, T. Gotou, K. Akimoto, K. Kojima, Measurement of liquid-liquid equilibria for Phenol+Water+Toluene system, *Kagaku Kogaku Ronbunshu* 25 (1999) 338–342.
- [21] E. Auger, C. Coquelet, A. Valtz, M. Nala, P. Naidoo, D. Ramjugernath, Equilibrium data and GC-PC SAFT predictions for furanic extraction, *Fluid Phase Equil.* 430 (2016) 57–66.
- [22] D. Othmer, P. Tobias, Liquid-liquid extraction data - the line correlation, *Ind. Eng. Chem.* 34 (1942) 693–696.
- [23] H. Renon, J.M. Prausnitz, Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, *AIChE J.* 14 (1968) 135–144.
- [24] 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 (1975) 116–128.

RÉSUMÉ

La pyrolyse de la biomasse lignocellulosique produit de nombreuses espèces valorisables. L'huile de pyrolyse est un liquide présentant un grand potentiel de valorisation en tant que carburant et en tant que produits chimiques. L'objectif général de la thèse est l'étude du fractionnement des huiles de pyrolyse avec une approche thermodynamique, afin de fournir des outils pour la conception de bioraffineries. Le développement d'une méthodologie et l'étude d'une biohuile type ont été menés, afin que ce travail soit extrapolable à des biohuiles réelles.

Un mélange représentatif des huiles de pyrolyse a été synthétisé en regroupant les composés par familles chimiques.

Deux nouveaux schémas de procédés de bioraffinage des huiles de pyrolyse ont été proposés pour la valorisation de l'acétol, de l'acide acétique et du furfural.

Une méthode de sélection de solvants a été développée. Elle repose sur des critères physicochimiques, sur des critères de dangerosité, sur des critères économiques et sur des critères d'efficacité.

Les paramètres du modèle thermodynamique NRTL ont été régressés sur des données expérimentales mesurées dans le cadre de cette thèse, ainsi que sur des données de la littérature afin de représenter les équilibres de phases des systèmes biohuile+solvant

Les procédés de bioraffinage proposés ont été simulés sur Aspen PlusTM en utilisant les modèles thermodynamiques développés. Ils ont été comparés sur des aspects de performance économique.

MOTS CLÉS

Huile de pyrolyse, Bioraffinerie, Equilibre de phases, Extraction, Conception et simulation de procédés

ABSTRACT

Lignocellulosic biomass pyrolysis produces a large number of valuable products. Pyrolysis oil is a liquid with a great valorization potential as fuel and as chemicals. The general objective of this PhD is to study the fractionation of pyrolysis oil with a thermodynamic approach, in order to provide tools for the conception of bioraffineries. The development of a methodology and the study of a typical bio-oil were carried out, so that this work can be extrapolated to real bio-oils.

A representative mixture of the pyrolysis oils was synthesized by grouping the compounds by chemical families.

Two new pyrolysis oils biorefining flowsheets were proposed for acetol, acetic acid and furfural valorization.

A solvent screening method was developed. It is based on physicochemical criteria, on dangerousness, economic and efficiency criteria.

NRTL thermodynamic model parameters were regressed on experimental data measured during this thesis, together with literature data, in order to represent the phases equilibria of biooil+solvent systems.

The proposed biorefinery processes were simulated with Aspen PlusTM using the developed thermodynamic models. Their economic performances were compared.

KEYWORDS

Pyrolysis oil, Biorefineries, Phase equilibria, Extraction, Process design and simulation