
Rapport de rattrapage EI

optimisation par simulation prédictive d'un procédé de valorisation d'hydrolysat
d'hémicellulose par chromatographie préparative

Groupe N°1

*Réalisé par Chloé Lucas et Aymen
Awainia*

2 juillet 2025

Table des matières

1	Introduction	1
1.1	Contexte	1
1.1.1	Valorisation	1
1.1.2	Procédé de la chromatographie	1
1.2	Objectifs	2
2	Expérience	3
2.1	Matériel et méthode	3
2.2	Résultats et analyse	4
3	Modélisation	9
3.1	Principe	9
3.2	Résultats	9
3.2.1	Débit 4 BV/h	10
3.2.2	Débit 2 BV/h	10
3.2.3	Débit 1 BV/h	10
3.2.4	Débit 3 BV/h	11
3.3	Analyse	11
4	Optimisation du procédé ISMB	12
4.1	Principe du procédé	12
4.2	Démarche de l'optimisation	12
4.3	Résultats	13
5	Conclusion	16

Chapitre 1

Introduction

Dans le cadre d'un rattrapage d'Enseignement d'Intégration, nous avons réalisé une étude sur l'optimisation par simulation prédictive d'un procédé de valorisation d'hydrolysats d'hémicellulose par chromatographie préparative. Ce rapport présente le procédé en question, notre démarche, ainsi que nos résultats commentés.

1.1 Contexte

1.1.1 Valorisation

La séparation du sel, du glucose et de l'acide acétique issus des hydrolysats de biomasses lignocellulosiques constitue une étape essentielle pour optimiser leur valorisation. Ces composés, bien que présents simultanément après hydrolyse acide, ont des destinations et usages très différents, ce qui rend leur séparation cruciale. Le glucose, issu de la cellulose et des hexoses, représente une molécule d'intérêt majeure, valorisable notamment pour la production de bioéthanol ou de bioproduits via des procédés de fermentation. L'acide acétique, sous-produit fréquent de la dégradation de l'hémicellulose, peut quant à lui être valorisé comme solvant ou réactif chimique, mais sa présence peut également inhiber certaines voies de fermentation. Enfin, les sels, bien qu'en faible proportion, doivent être retirés car ils peuvent interférer avec les procédés en aval, notamment les étapes biologiques ou catalytiques. La séparation efficace de ces trois composés permet donc d'augmenter la pureté des fractions, de sécuriser les étapes de valorisation, et de maximiser le rendement global des procédés de bioraffinerie.

1.1.2 Procédé de la chromatographie

Un moyen pour séparer divers composants chimiques est la chromatographie : il s'agit de pousser la solution avec un éluant (phase mobile) à travers une résine poreuse (phase stationnaire), qui va plus ou moins freiner les différents composés, de telle sorte qu'ils n'arrivent pas en même temps au point de collecte. En effet, la nature chimique des composés fait que certains sont plus enclins que d'autres à former des liaisons avec les molécules de la résine. Ils sont donc plus retenus et s'écoulent plus lentement que ceux qui n'ont aucune affinité avec la résine. l'ajout d'éluant permet qu'aucune molécule ne reste coincée dans la colonne.

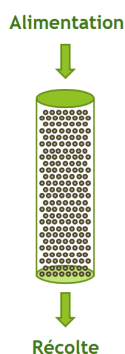


FIGURE 1.1 – Colonne de chromatographie

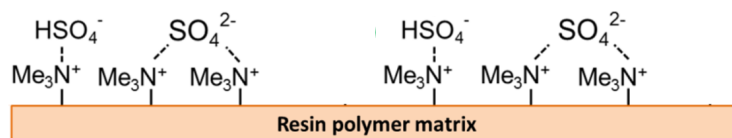


FIGURE 1.2 – Rétention des molécules

Ce procédé a pour avantage d'être le plus précis, et de pouvoir séparer deux composés chimiquement très proches. Ses inconvénients résident dans son coût direct (grandes colonnes pour peu de produit injecté), et le fait que les composés séparés sont dilués dans l'éluant, ce qui engendre un coût supplémentaire pour séparer ultérieurement le composé et l'éluant. L'enjeu de l'étude de ce procédé est alors d'optimiser la quantité de produit versé pour une colonne et la qualité du produit récupéré (peu de dilution).

1.2 Objectifs

Nos objectifs sont d'étudier l'optimisation d'une certaine technique de chromatographie, l'ISMB, en ajustant les paramètres de volumes injectés et prélevé, et de débit, dans le cas de la séparation d'une solution composée de sel (NaCl), d'acide acétique et de glucose. Pour cela, nous avons cherché à réaliser 3 jalons :

- Étude expérimentale des éluions du sel et étude des profils de dispersion des pics chromatographiques.
- Modélisation et estimation des paramètres physico-chimiques (Porosité, NET) par adaptation aux résultats expérimentaux.
- Simulation et optimisation du procédé ISMB pour atteindre des cibles de performance dans la séparation Sel/Glucose.

Deux autres groupes se sont concentrés sur l'étude de l'acide acétique et du glucose.

Chapitre 2

Expérience

Nous avons dans un premier temps cherché à obtenir des courbes de la concentration de sel au point de collecte en fonction du volume élué, pour différents débits (1 BV/h, 2 BV/h, 3 BV/h et 4 BV/h), afin d'en étudier les caractéristiques.

2.1 Matériel et méthode

Pour l'expérience même, nous disposons d'une colonne de 150 mL, constituée de résine anionique forte sous forme sulfate. En guise d'éluant, nous avons une grande quantité d'acide sulfurique à un pH de 2, et le produit que nous devons verser dans la colonne était 7,5 mL (0,05 BV) d'une solution de NaCl de concentration 100 g/L et de pH 2. Le produit et l'éluant étaient injectés dans la colonne à l'aide d'une pompe dont nous pouvions régler le nombre de tours par minute afin d'obtenir un certain débit. Nous disposions aussi d'un collecteur contrôlable afin de distribuer régulièrement le liquide sortant de la colonne dans des tubes à essai. Enfin, une éprouvette graduée nous permettait de mesurer le volume sortant de la colonne avant de démarrer le collecteur. La colonne a préalablement été remplie d'éluant.

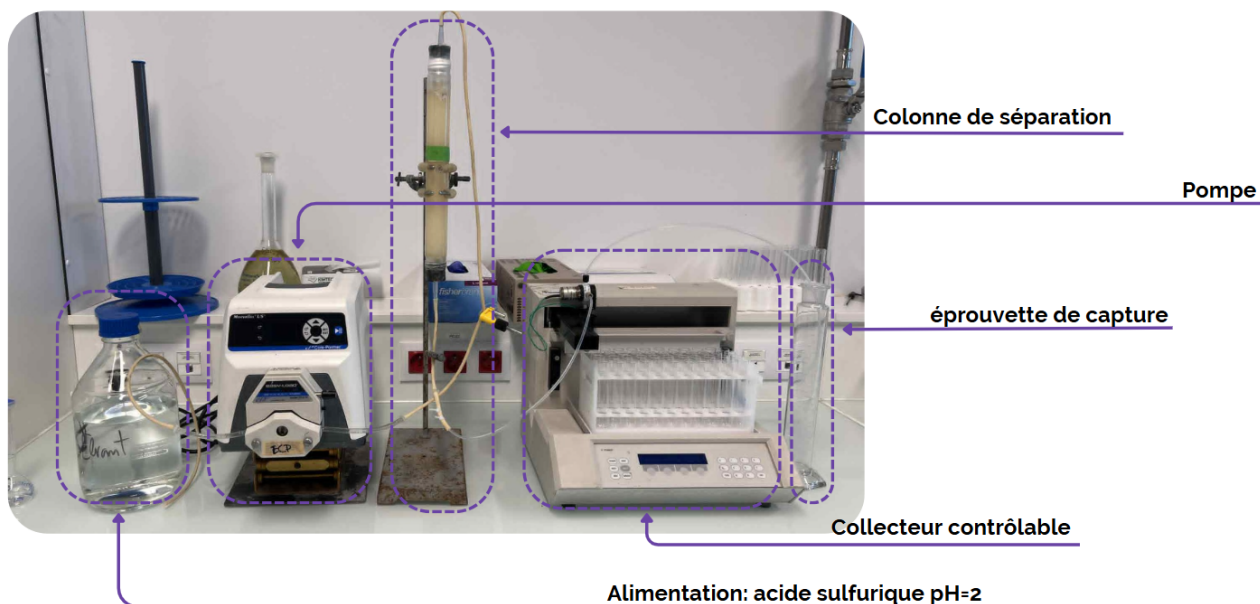


FIGURE 2.1 – Matériel

Pour analyser le contenu des tubes à essai, nous disposons d'un conductimètre, de 50 mL de la solution de sel, de 5 fioles jaugées de 20 mL et d'une pipette graduée de 10 mL.

L'expérience se déroule selon les étapes suivantes :

1. Réglage de la pompe :

- Actionner la pompe et mesurer le temps qu'il faut pour remplir 10 mL avec l'éluant sortant de la colonne.

— Ajuster le nombre de tours par minutes de la pompe pour obtenir le débit souhaité (exprimé en BV/h) :

$$Nb_{tours/min} = \frac{\frac{10mL}{\text{débit} \times 150mL}}{\text{temps mesure}} \times AncienNb_{tour/min} \quad (2.1)$$

— Vérifier le débit en mesurant à nouveau le temps qu'il faut pour remplir 10 mL.

2. Réglage du collecteur : Il s'agit de régler la durée (exprimée en secondes dans ce rapport) durant laquelle le collecteur reste sur un tube à essai avant de changer au suivant, de manière à obtenir 0,02 BV dans chaque tube à essai à l'issue de l'expérience. On utilise la relation :

$$\text{duree} = \frac{0,02}{\text{débit}} \times 3600 \quad (2.2)$$

3. Prélever 7,5 mL de la solution de sel dans une éprouvette.

4. Actionner la pompe de manière à verser les 7,5 mL de solution de sel dans la colonne, et lancer un chronomètre. Veiller à ce que le liquide sortant de la colonne parvienne dans une éprouvette graduée.

5. Une fois la solution injectée, continuer à alimenter la colonne avec de l'éluant.

6. Lorsque 45 mL d'éluant ont été versés dans l'éprouvette, démarrer le collecteur, et stopper le chronomètre.

7. Stopper le collecteur au bout de 25 tubes à essai.

les étapes 8 à 11 n'ont été effectuées que lors de la première expérience.

8. Diluer 10 mL de la solution de sel dans une fiole jaugée de 20 mL avec de l'éluant.

9. Répéter 4 fois, avec la solution obtenue précédemment comme solution mère à chaque fois.

10. Mesurer les conductivités de chacune des solutions des étapes 8 et 9, de la solution de sel, et de l'éluant.

11. Tracer la courbe d'étalonnage de la concentration en fonction de la conductivité.

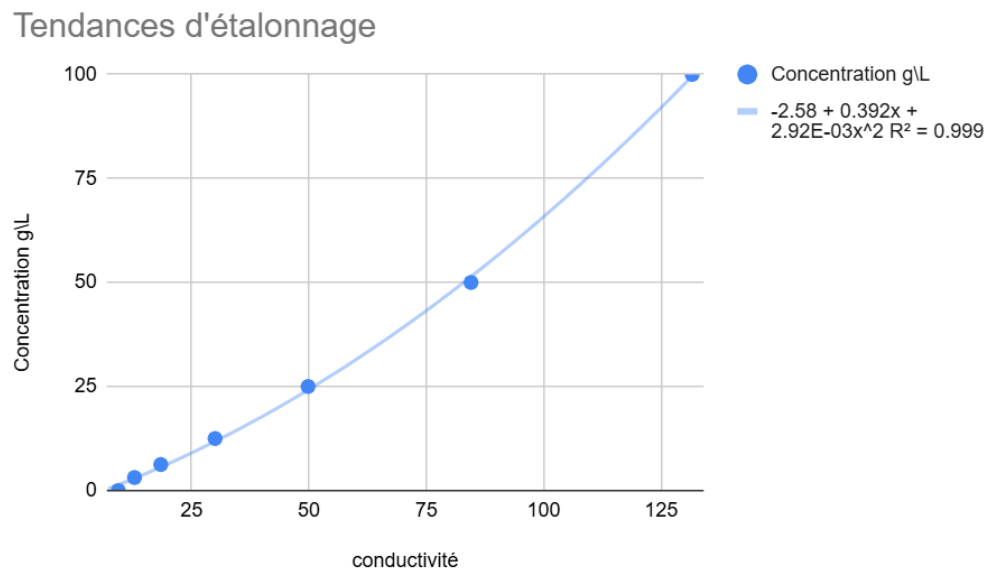


FIGURE 2.2 – Courbe d'étalonnage

12. Mesurer les conductivités de chacun des tubes à essai.

13. Obtenir leurs concentrations grâce à la courbe d'étalonnage obtenue lors de l'étape 11.

14. Tracer la courbe de la concentration en NaCl en fonction du volume écoulé, et corriger les données de manière à respecter le bilan de masse (masse en NaCl de la totalité des tubes = masse en NaCl de la solution injectée).

2.2 Résultats et analyse

Nous avons commencé par effectuer l'expérience pour un débit de 4 BV/h, dont voici la courbe obtenue :

Concentration de NaCl (sel) en fonction du volume moyen écoulé pour un débit de 4 BV/h

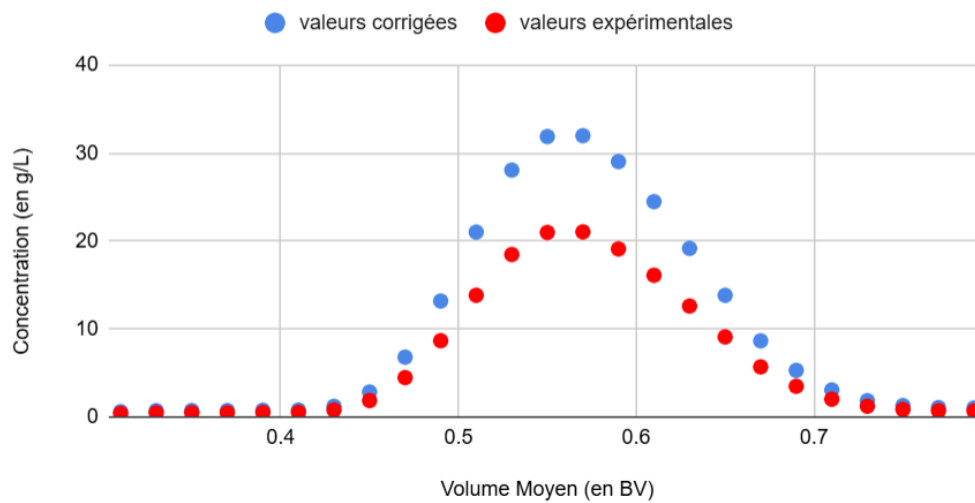


FIGURE 2.3 – Débit 4 BV/h

Les valeurs que nous avons obtenues à l'issue de l'expérience, en rouge, ont une forme cohérente, mais ne respectent pas le bilan de masse : la somme des masses de NaCl dans chaque tube à essai semble valoir 0,49 g alors qu'il faut 0,75 g. Nous avons donc corrigé nos valeurs avec un facteur multiplicatif, en considérant que la différence de masse résidait dans une incertitude sur le volume exact des tubes à essai.

Nous avons alors obtenu la courbe bleue : le sel commence à sortir de la colonne à partir de 0,43 BV, atteint un pic de concentration à 0,57 BV, et termine de sortir de la colonne vers 0,75 BV.

Voici la courbe obtenue pour notre seconde expérience à un débit de 2 BV/h :

Concentration en NaCl (sel) en fonction du volume moyen écoulé pour un débit de 2 BV/h

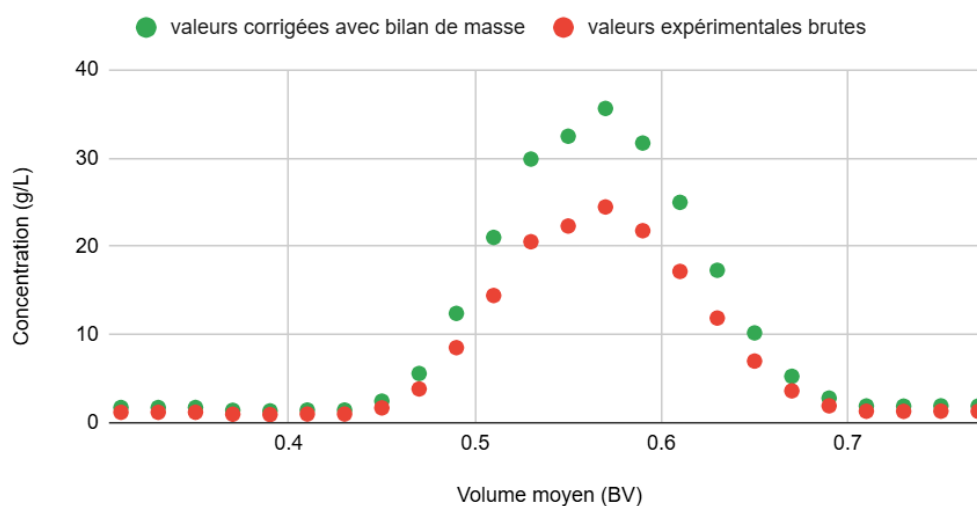


FIGURE 2.4 – Débit 2 BV/h

Nous avons de nouveau effectué une correction multiplicative, et mis à part un point qui semble sous-estimé, nous obtenons une gaussienne cohérente, avec un pic de concentration à 0.57 BV.

Pour la troisième expérience à un débit de 1 BV/h, nous avons eu deux incidents qui ont perturbé l'expérience : une fuite d'éluant dans le collecteur, et un changement de température dans la salle. La fuite d'éluant a eu comme conséquence une mauvaise estimation du volume écoulé depuis le démarrage de la pompe, et donc un

décalage horizontal de la courbe. Le changement de température a quant à lui eu un impact sur la mesure de la conductivité, directement en augmentant la conductivité mesurée, et indirectement en provoquant une perte d'ions de la colonne, ce qui augmente aussi la conductivité.

Concentration en NaCl en fonction du volume écoulé pour un débit de 1 BV/h

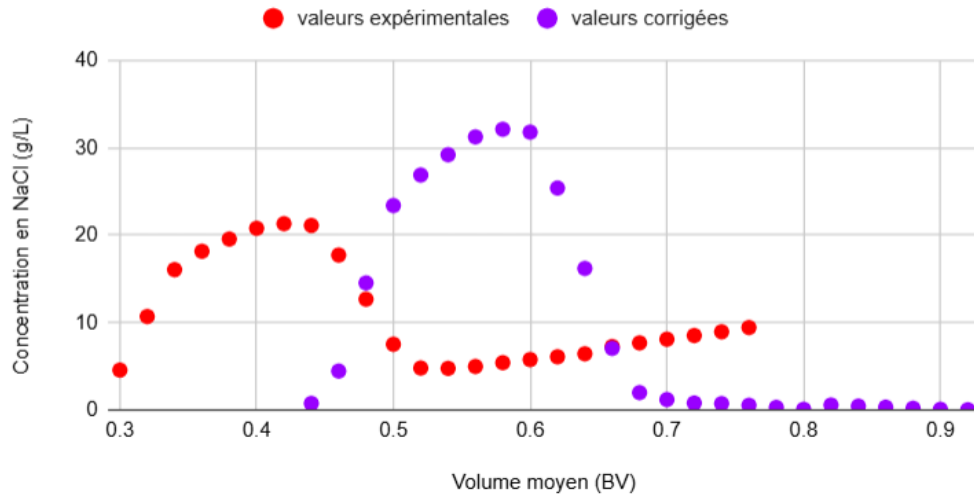


FIGURE 2.5 – Débit 1 BV/h

La courbe violette comporte donc d'autres corrections tenant compte de ces perturbations :
— un décalage horizontal du début de la courbe calculé grâce au chronomètre via la relation

$$volume_elue_reel = \frac{debit \times temps_mesure}{3600} \quad (2.3)$$

— une soustraction de la conductivité des ions de la colonne, estimée par regression linéaire à partir des points à la fin de la courbe rouge, où nous avons supposé que la concentration en sel était négligeable.

Estimation de la perturbation aux alentours de son déclenchement

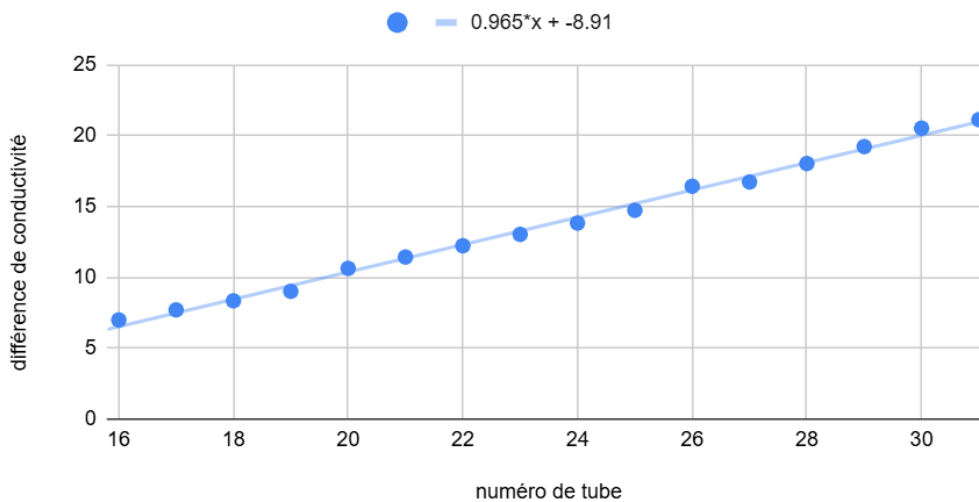


FIGURE 2.6 – conductivité supplémentaire due à la perte d'ions de la colonne

— une correction multiplicative pour respecter le bilan des masses.

Finalement, la courbe obtenue a bien un pic à 0,58 BV cohérent, mais sa forme générale ne ressemble pas à une gaussienne comme les autres courbes, ce qui rendra difficile la modélisation de la courbe ultérieure-

ment. On remarque cependant que la courbe pourrait correspondre à une gaussienne dont le dessus serait écrasé.

Enfin, pour notre dernière expérience à un débit de 3 BV/h, la conductivité était toujours faussée par la perte d'ions de la colonne, donc nous avons effectué à la fois une correction additive et une correction multiplicative.

Concentration en NaCl en fonction du volume écoulé pour un débit de 1BV/

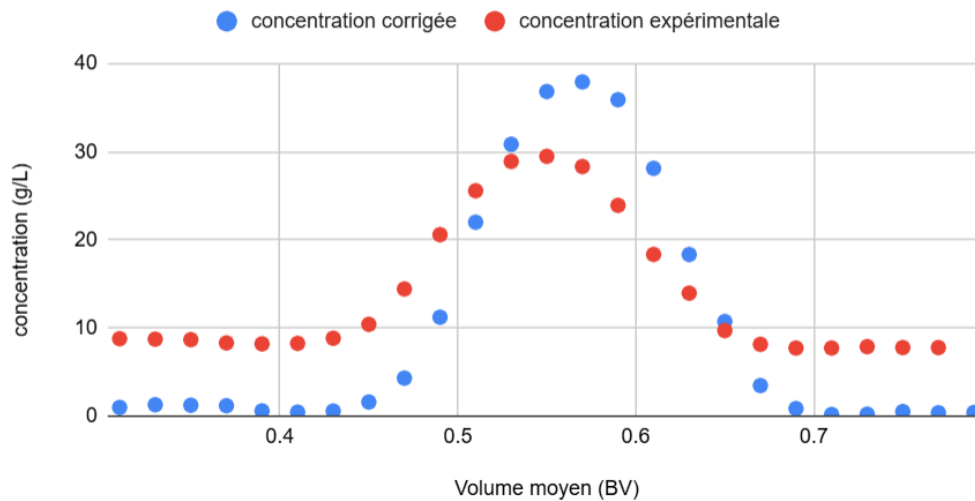


FIGURE 2.7 – Débit 3 BV/h

La courbe obtenue présente un pic de concentration à 0,57 BV.

Voici les quatre courbes superposées :

comparaison entre différents débits (BV/h)

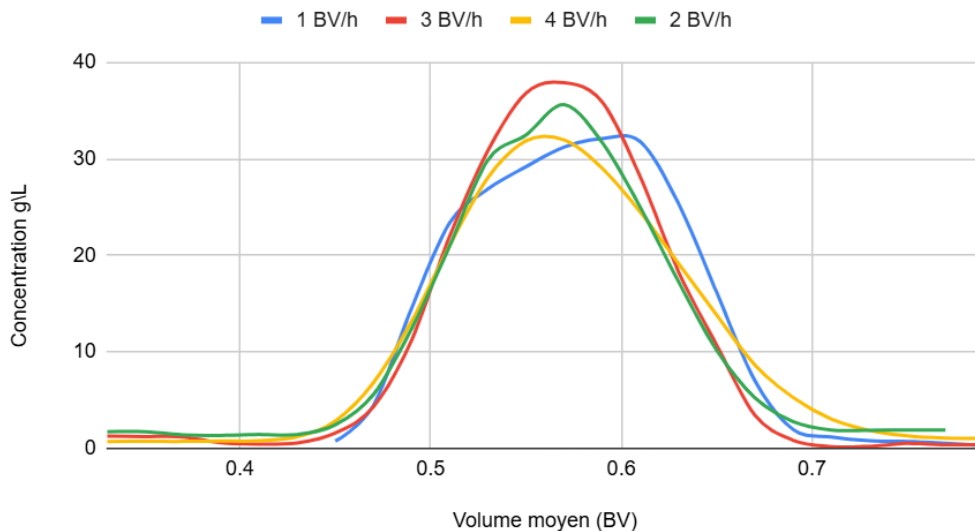


FIGURE 2.8 – Superposition des courbes pour les 4 débits

On remarque que le débit n'a aucune influence sur le volume élué moyen où sort le sel, ici 0,57 VB.

On observe une légère variation de la dispersion des courbes, mais nos résultats ne permettent pas de valider la loi de Van Deemter (v est le débit et HETP est proportionnel à la dispersion) :

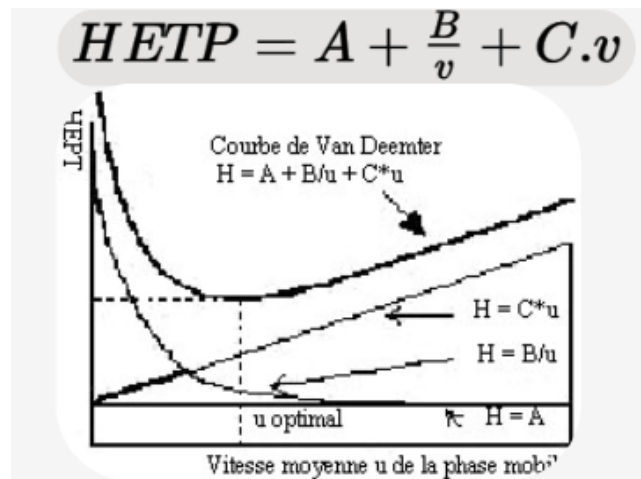


FIGURE 2.9 – Caption

En effet, à ces débits, le terme en $\frac{B}{u}$ est négligeable, et la dispersion devrait alors être proportionnelle au débit. Or la courbe correspondant à 1 BV/h a une plus grande dispersion que toutes les autres, alors qu'elle devrait être la moins dispersée, et la courbe correspondant à 3 BV/h a la plus faible dispersion, alors qu'elle devrait être moins dispersée que 2 BV/h et 1 BV/h.

Cette anomalie peut s'expliquer par une mauvaise correction du bilan des masses. En effet, dans le cas de la courbe à 1 BV/h, la courbe semble écrasée, mais les valeurs ont été augmentées afin de respecter le bilan des masses, ce qui a conduit à une surestimation de la concentration en NaCl. Dans le cas de la courbe à 2 BV/h, il y a en fait un écart entre les valeurs aux extrémités de la courbe (1,2 g/L) et 0, que nous avons négligé, mais qui a en fait conduit à une sous-estimation de la concentration en NaCl dans le pic, et donc une augmentation illusoire de sa dispersion. Dans le cas de la courbe à 2 BV/h, nous aurions dû soustraire la concentration en trop de la courbe avant d'appliquer le correctif multiplicatif, mais dans le cas de la courbe à 1 BV/h, étant donné les erreurs de bilan des masses des deux premières expériences, nous n'avons pas de moyen de calculer le facteur multiplicatif réel pour obtenir la courbe correspondant à la réalité.

Chapitre 3

Modélisation

Une fois les courbes expérimentales obtenues, nous cherchions à obtenir un modèle de l'expérience, afin de pouvoir optimiser ses paramètres par la suite. L'objectif était alors de déterminer les paramètres qui permettaient de décrire la colonne, grâce aux données expérimentales.

3.1 Principe

Le modèle utilisé est un modèle discret, représentant la colonne par un empilement "d'étages théoriques", considérés comme des mélangeurs idéaux, des "réacteurs parfaitement agités" (RPA). Ainsi, deux paramètres permettent de décrire entièrement la colonne : le nombre d'étages théoriques (NET), et la porosité de la résine.

Etant donné que le sel n'interagit pas avec la colonne, seuls les paramètres de la colonne sont suffisants pour simuler l'expérience. Pour le glucose et l'acide acétique, en revanche, il s'agit aussi de déterminer la constante de réaction, qui représente les affinités de ces composés avec la résine.

Dans ce modèle, le NET n'influe que sur la dispersion de la courbe, tandis que la porosité n'influe que sur l'emplacement du pic de concentration. Dès lors, la méthode de résolution dans le cas du sel était de modifier les paramètres de porosité et de NET, de simuler l'expérience, de comparer la courbe obtenue avec la courbe expérimentale, et de recommencer jusqu'à atteindre deux courbes similaires.

3.2 Résultats

Ci-dessous, nous présentons nos résultats pour trois des quatre débits auxquels nous avons réalisé l'expérience. En trait rouge, nous avons la courbe obtenue par la simulation, et en ronds rouges, nous avons les points obtenus expérimentalement. Nous avons au préalable converti les résultats expérimentaux en mol/L, pour que ce soit homogène.

3.2.1 Débit 4 BV/h

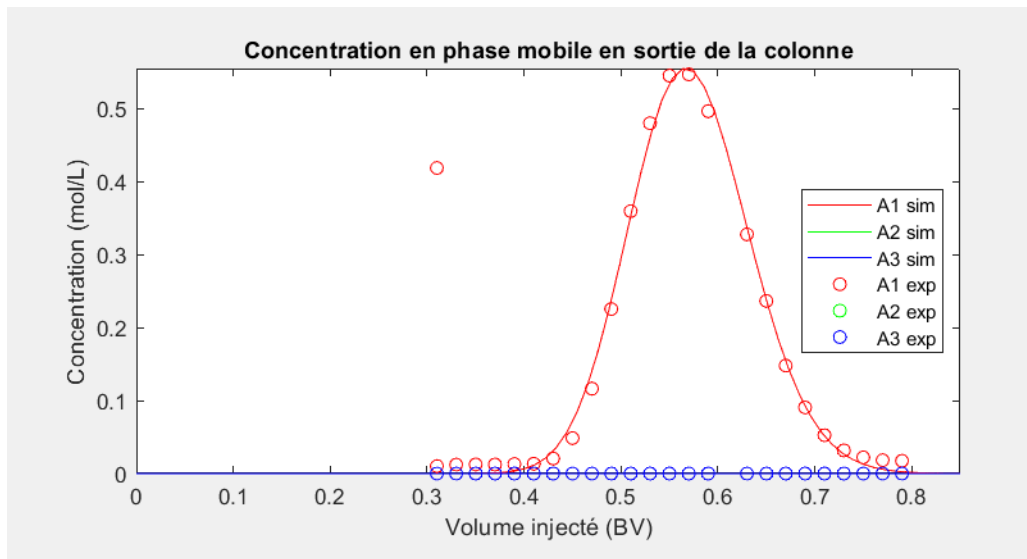


FIGURE 3.1 – Concentration de NaCl en fonction du volume élué pour un débit de 4 BV/h

Nous obtenons une porosité de 0,55 et un NET de 100.

3.2.2 Débit 2 BV/h

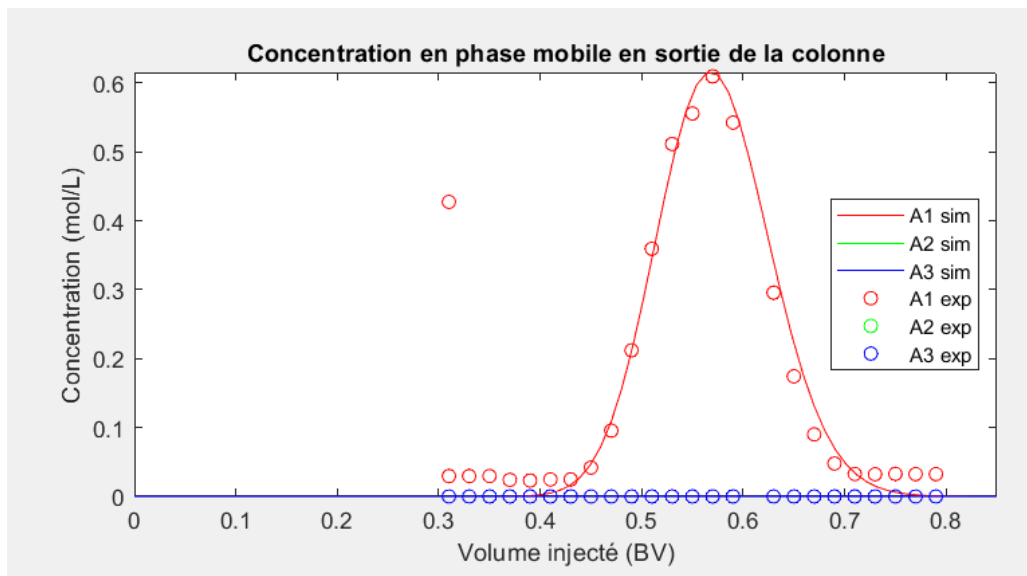


FIGURE 3.2 – Concentration de NaCl en fonction du volume élué pour un débit de 2 BV/h

Nous obtenons une porosité de 0,55 et un NET de 125, cependant, d'après le chapitre précédent, ce NET est probablement faux et sous-estimé.

3.2.3 Débit 1 BV/h

Nous n'avons pas réalisé la simulation car la courbe expérimentale était trop éloignée des courbes proposées par le modèle.

3.2.4 Débit 3 BV/h

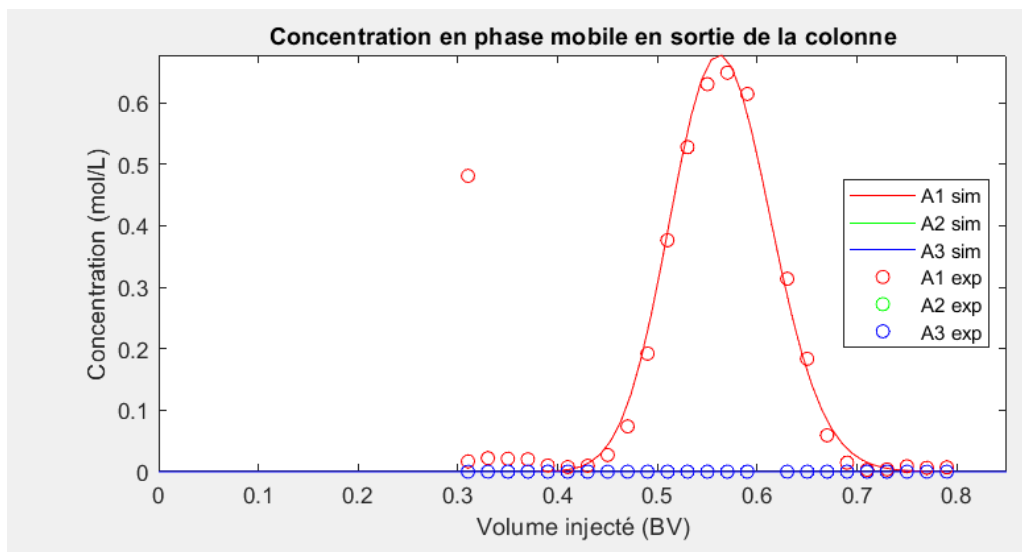


FIGURE 3.3 – Concentration de NaCl en fonction du volume élué pour un débit de 3 BV/h

Nous obtenons une porosité de 0,55 et un NET de 150.

3.3 Analyse

Nous retrouvons bien une porosité constante sur les trois débits, égale à 0,55, tandis que le NET semble proportionnel à l'inverse de la dispersion.

Nous avons effectué la simulation avec les paramètres déterminés par chacune des trois équipes, pour un débit de 4 BV/h. Nous avons pris comme NET la moyenne des NET trouvés par les trois équipes.

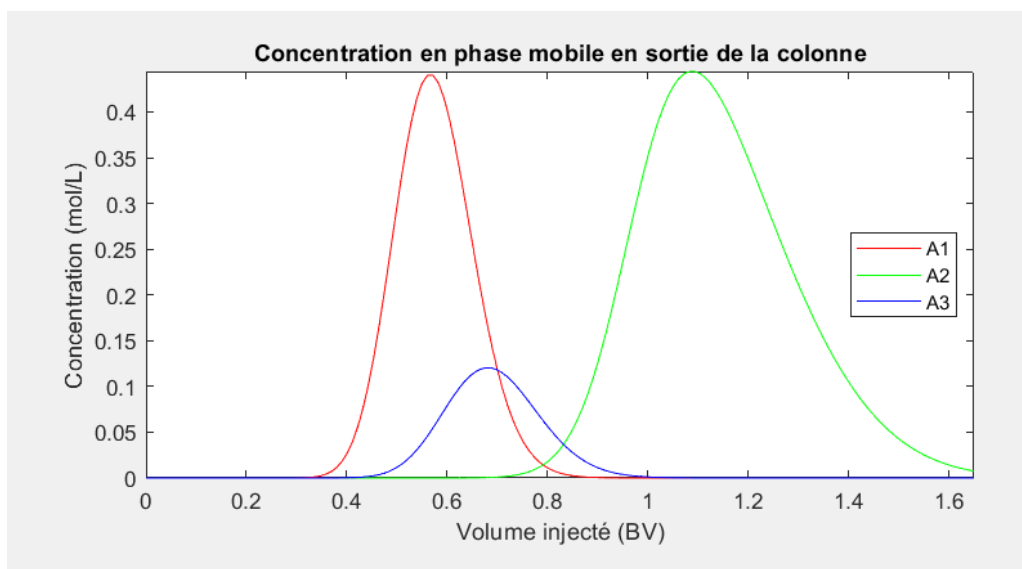


FIGURE 3.4 – concentration des composés en fonction du volume élué

Comme attendu, le sel est le premier à sortir de la colonne, avec un pic de concentration 0,57 BV. Il est suivi par le glucose avec un pic de concentration à 0,67 BV, puis par l'acide acétique à 1,08 BV. On remarque néanmoins que les composés ne sont pas très séparés, notamment le glucose et le sel. Avec les résultats que nous avons trouvés, il faudrait, pour séparer entièrement les composés, une colonne plus grande, ou bien injecter moins de produit dans la colonne. Ces deux solutions augmentent le coût du procédé. Afin de pallier ce problème, le procédé ISMB peut être envisagé.

Chapitre 4

Optimisation du procédé ISMB

4.1 Principe du procédé

Le procédé d'ISMB est une technique de chromatographie préparative multi-colonnes utilisée pour la séparation de mélanges. Le principe est d'utiliser plusieurs colonnes pour faire circuler le liquide, afin de pouvoir séparer une plus grande quantité de produit avec des colonnes de taille raisonnable.

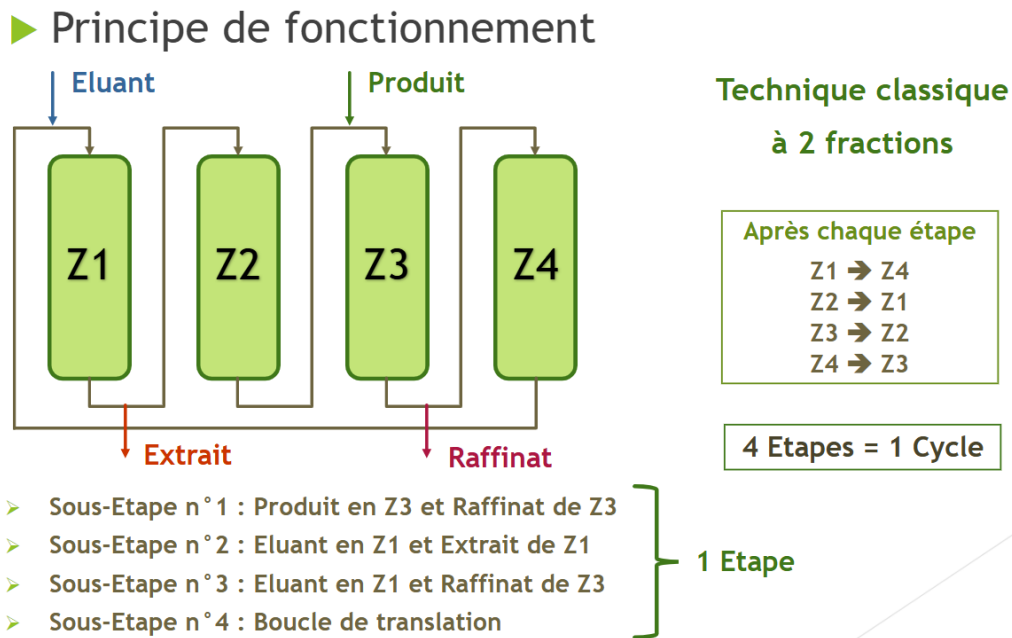


FIGURE 4.1 – Schéma explicatif du procédé ISMB

Les paramètres à optimiser sont le volume du produit injecté en sous-étape n°1 (V_p), le volume d'éluant injecté en sous-étape n°2 (V_{elu1}), le volume d'éluant en sous-étape n°3 (V_{elu2}), et le volume de liquide déplacé en sous-étape n°4 (V_b). Les objectifs de l'optimisation sont alors de maximiser la productivité et de minimiser la consommation d'éluant, tout en respectant des contraintes de pureté et de rendement.

4.2 Démarche de l'optimisation

La démarche est la suivante :

1. Modifier les valeurs de BV1, BV2, BV3 et BV4, définis comme tels :

$$BV1 = V_{elu1} + V_{elu2} + V_b \quad (4.1)$$

$$BV2 = V_{elu2} + V_b \quad (4.2)$$

$$BV3 = V_p + V_{elu2} + V_b \quad (4.3)$$

$$BV4 = V_b \quad (4.4)$$

2. Exécuter en boucle le code simulant un cycle du procédé ISMB, jusqu'à ce que les profils temporels du dernier cycle et de l'avant dernier cycle soient les mêmes.
3. Recommencer la démarche jusqu'à obtenir un profil temporel optimal.

Le profil temporel optimal ressemble à ça :

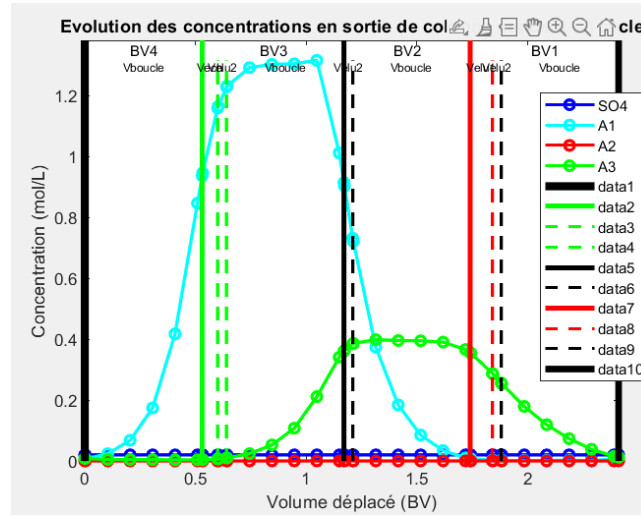


FIGURE 4.2 – profil temporel idéal de la concentration en glucose et en sel au cours d'un cycle

A chaque tentative, si le front avant du sel (courbe bleu clair) est trop lent (trop bas sur le graphe), il faut augmenter BV4, et inversement. Si le front arrière du sel est trop rapide (trop bas sur le graphe), il faut diminuer BV2, et inversement. Si le front avant du glucose (courbe verte) est trop lent, il faut augmenter BV3, et inversement. Si le front arrière du glucose est trop rapide, il faut diminuer BV1, et inversement.

Nous prenons comme valeurs initiales de BV1, BV2, BV3 et BV4 des estimations données par le graphe des concentrations des composés en fonction du volume élué.

4.3 Résultats

Voici les résultats obtenus pour chaque débits et les valeurs de BV1, BV2, BV3 et BV4 associées :

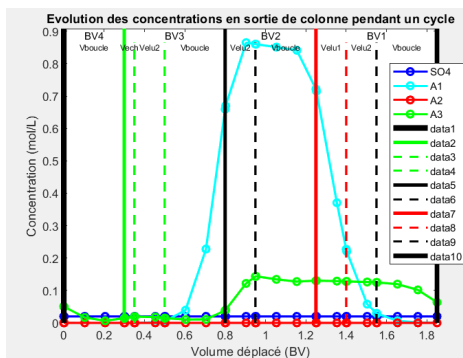


FIGURE 4.3 – débit 4 BV/h - initial
BV1 = 0,65, BV2 = 0,5,
BV3 = 0,55, BV4 = 0,35

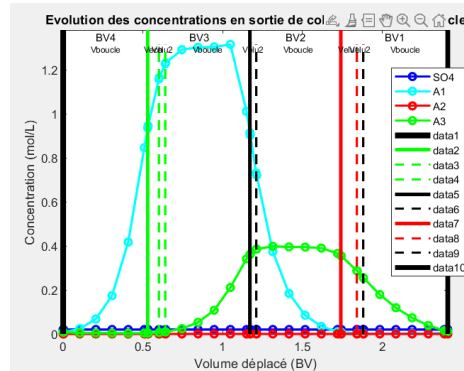


FIGURE 4.4 – débit 4 BV/h - final
BV1 = 0,72, BV2 = 0,62,
BV3 = 0,69, BV4 = 0,58

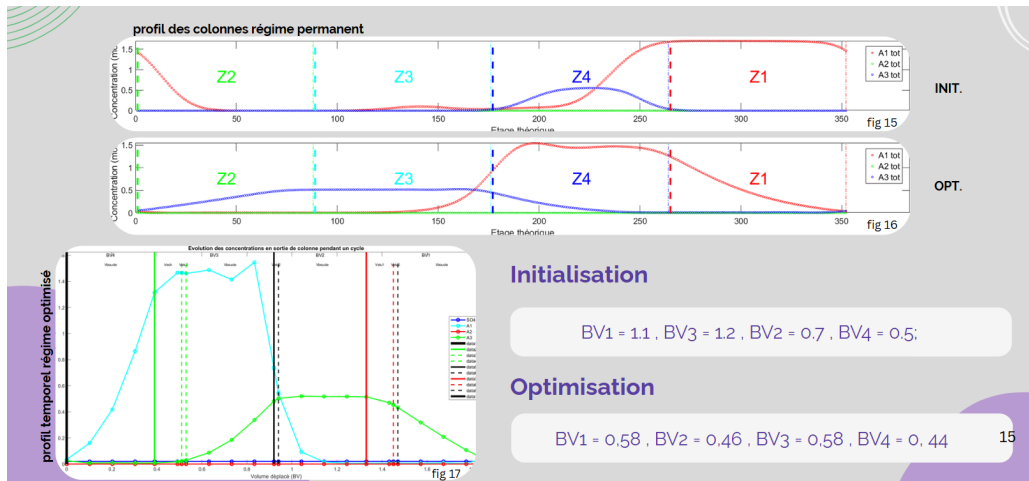


FIGURE 4.5 – débit 2 BV/h

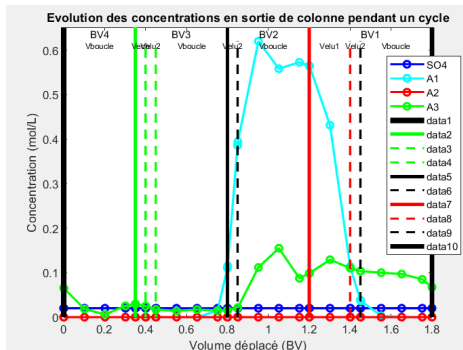


FIGURE 4.6 – débit 1 BV/h - initial
 $BV1 = 0,65, BV2 = 0,45,$
 $BV3 = 0,5, BV4 = 0,4$

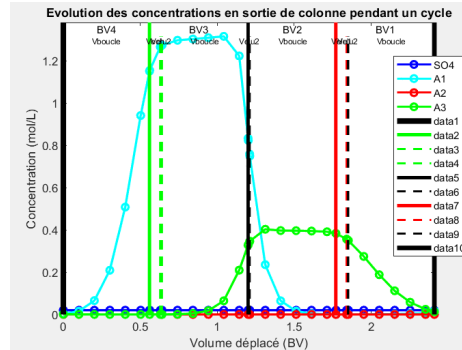


FIGURE 4.7 – débit 1 BV/h - final
 $BV1 = 0,69, BV2 = 0,62,$
 $BV3 = 0,69, BV4 = 0,61$

Pour la simulation à 3 BV/h, nous sommes partis des résultats que nous avons déjà trouvé pour un débit de 1 BV/h.

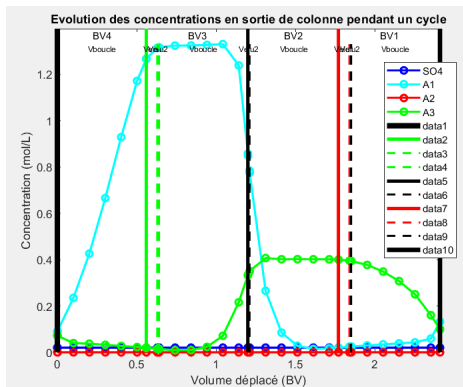


FIGURE 4.8 – débit 3 BV/h - initial
 $BV1 = 0,69, BV2 = 0,62,$
 $BV3 = 0,69, BV4 = 0,61$

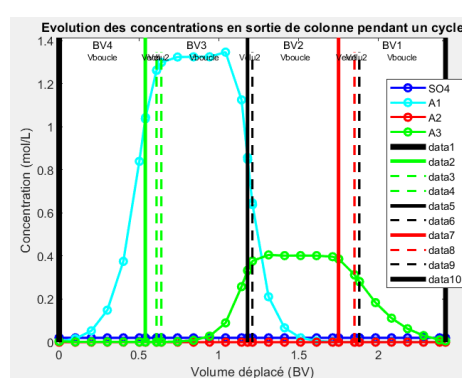


FIGURE 4.9 – débit 3 BV/h - final
 $BV1 = 0,72, BV2 = 0,62,$
 $BV3 = 0,69, BV4 = 0,59$

Les résultats pour les débits 1 BV/h, 2 BV/h et 3 BV/h ne sont pas complètement optimaux. Dans chacun des cas, BV2 aurait pu être diminué afin d'injecter moins d'éluant, et pour 1 BV/h et 3 BV/h, BV3 aurait pu être augmenté.

En utilisant les formules suivantes :

$$Prod = \frac{V_{Prod}}{4 * \Delta t_{Etape}}$$

Avec Δt_{Etape} la durée d'une étape du cycle.

$$\Delta t_{Etape} = \frac{V_{Deplace}}{Debit}$$

$$V_{Deplace} = max(V_{Prod}, V_{Elu1}) + V_{Elu2} + V_b$$

FIGURE 4.10

$$D = \frac{W}{F} = \frac{V_{Elu1} + V_{Elu2}}{V_{Prod}}$$

$$D_{lent} = \frac{V_{Prod}}{V_{Extrait}} = \frac{V_{Prod}}{V_{Elu1}}$$

$$D_{rapide} = \frac{V_{Prod}}{V_{Raffinat}} = \frac{V_{Prod}}{V_{Prod} + V_{Elu2}}$$

FIGURE 4.11

Nous obtenons le tableau suivant :

Débit / NET	Productivité	Ratio W/F	Dilution lent	Dilution rapide	Vp (BV)	Velu1 (BV)	Velu2 (BV)	Vb (BV)
1	0.025	1.142	1.0	0.50	0.07	0.07	0.01	0.61
2	0.103	1.167	1.0	0.50	0.12	0.12	0.02	0.44
3	0.073	1.85	0.7	0.7	0.07	0.1	0.03	0.59
4	0.097	2.000	0.7	0.41	0.07	0.1	0.04	0.58

tableau 2

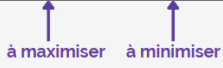


FIGURE 4.12 – Tableau récapitulatif des performances optimales

Ainsi, le procédé ISMB semble optimal pour un débit de 2 BV/h, dans le cas d'une séparation de sel et de glucose.

Chapitre 5

Conclusion

Au terme de cette étude, nous avons pu analyser et modéliser la séparation du sel, du glucose et de l'acide acétique issus d'un hydrolysats d'hémicellulose, en nous concentrant plus particulièrement sur la séparation du sel par chromatographie préparative. L'expérimentation nous a permis de mettre en évidence les caractéristiques d'élution du sel à différents débits, et de proposer un modèle basé sur les concepts de porosité et de nombre d'étages théoriques (NET), bien que certaines incertitudes expérimentales aient limité la précision de certains ajustements. Grâce à la simulation prédictive, nous avons pu évaluer l'influence des paramètres opératoires et identifier les conditions optimales pour maximiser la séparation. L'intégration du procédé ISMB a ensuite permis d'aller plus loin dans l'optimisation, en réduisant la consommation d'éluant tout en augmentant la productivité et la pureté des fractions collectées. Nous avons donc obtenu des résultats plutôt satisfaisant pour un débit de 2 BV/h, où les performances atteintes ont montré un bon compromis entre efficacité de séparation et contraintes industrielles. Ce travail, bien que limité par certaines erreurs, illustre le potentiel du procédé de la chromatigraphie, et ouvre la voie à des applications à plus grande échelle pour la valorisation de composés issus de la biomasse.