LA DISTILLATION CONTINUE DES MARCS DE RAISINS : CARACTERISTIQUES DE LA MARCHE DES APPAREILS ET POLLUTION ENGENDREE

J. MOURGUES
Institut National de la Recherche Agronomique
Station d'Œnologie et de Technologie végétale, 11104 Narbonne.
(Travail effectué avec la collaboration technique de Paul BARDOU)

INTRODUCTION

Dès la création des distilleries industrielles, la distillation directe des marcs dans des alambics à bascule a été rapidement remplacée par des appareils à 2, 3 ou 4 vases ou calandres beaucoup plus rapides et économiques que les précédents. Dans ce système, les vapeurs sortant du vase mis en distillation le premier passent successivement dans les autres, en traversant à la fin le marc contenu dans le vase chargé en dernier. Ces vapeurs s'enrichissent de plus en plus en alcool tandis qu'inversement le marc est de plus en plus épuisé par la vapeur. Les vapeurs alcooliques sont ensuite condensées et en partie rectifiées.

Parallèlement s'est développée la diffusion des marcs à l'eau dans des batteries de cuves où le liquide s'enrichit progressivement en alcool alors que les marcs sont de plus en plus épuisés. Les piquettes qui contiennent de 4 à 5° GL d'alcool sont ensuite distillées dans des colonnes continues de distillation rectification.

Les appareils à calandres et les batteries de diffusion permettent d'assurer un travail semi-continu des marcs par l'utilisation alternative des récipients. Il n'en est pas de même dans la distillation continue des marcs et dans la diffusion continue.

Dans le premier procédé, le plus ancien, le marc est introduit à la partie supérieure d'un appareil généralement vertical, puis descend en subissant à contre-courant l'action de la vapeur ; il sort épuisé à la partie inférieure. Les vapeurs sont condensées pour donner des flegmes de 15 à 25° GL; ces flegmes sont ensuite distillés dans des colonnes classiques. Les appareils de distillation continue KBC, construits avant la dernière guerre mondiale, mais qui ne donnaient pas entière satisfaction, ont été remplacés par des appareils de marque italienne PADOVAN, FRILLI et BERTI. Dans ce dernier (brevet déposé en France en 1966),

le marc circule non plus de haut en bas mais horizontalement à travers trois ou quatre transporteurs à vis superposées ; ce système convient bien aux marcs provenant de vendange éraflée.

La distillation continue des marcs s'est développée dans de nombreux pays méditerranéens notamment en Italie ; MANTICA (1968) a présenté d'ailleurs l'organisation d'une distillerie équipée avec des appareils continus et des silos pour conserver le marc.

La distillation des marcs à la vapeur comme nous l'avons signalé (MOURGUES et MAUGENET, 1970) entraîne une pollution beaucoup moins importante que la diffusion à l'eau. GLEYZES (1972) a chiffré comparativement la pollution engendrée par ces deux procédés.

Nous avons cru utile d'étudier plus en détail les appareils de désalcoolisation continue des marcs en ce qui concerne leur marche, la pollution engendrée, la qualité des flegmes obtenus et les perspectives de développement.

MATERIEL ET METHODES

Les deux appareils PADOVAN suivis, pouvant distiller 50 tonnes de marcs par jour, fonctionnent dans deux distilleries, l'une dans l'Aude, l'autre dans le Tarn.

La première distillerie traite de 900 à 1.200 tonnes de marcs fermentés non ensilés sur un mois de travail. Le désalcoolisateur a une marche continue, tout au moins pendant la plus grande partie de la campagne de traitement des marcs ; les flegmes stockés sont ensuite distillés par intermittence.

La deuxième distillerie traite 3 000 à 5.000 tonnes de marcs provenant de 80 p. cent de vendange blanche. Ces marcs doux fermentent dans des silos-cuves en béton, enterrés et recouverts d'une bâche plastique ; ils sont distillés au cours de l'hiver. Le désalcoolisateur fonctionne en continu de même que la colonne à distiller, celle-ci recevant alternativement, soit des lies essorées soit des flegmes de marcs.

Ces deux distilleries produisent uniquement des alcools à 92° GL minimum.

En ce qui concerne les méthodes analytiques, l'alcool a été déterminé par double distillation et densimétrie ou bien par voie chimique sur le distillat pour déterminer des faibles teneurs en alcool, les sucres par

la méthode BERTRAND, la demande chimique en oxygène (DCO) par la méthode de JERIS (1967), la demande biochimique en oxygène (DBO_5) et les matières en suspension (MES) par les normes AFNOR de 1971 et 1968, les polyphénols selon PRO (1952) avec étalonnages en acide gallique, l'acide tartrique selon MOURGUES et MAUGENET (1972). Le méthanol et les alcools supérieurs des flegmes ont été dosés par chromatographie et phase gazeuse au Laboratoire de technologie du Centre INRA de Toulouse (JOURET).

RESULTATS

1° Considération sur la marche des appareils :

Un silo de réception des marcs muni de tapis roulants ou de vis sans fin et un élévateur à marc alimentent la trémie située à la partie supérieure de l'appareil ; une spatule fixée à l'arbre central distribue le marc de façon uniforme dans l'appareil. Un niveau électrique monté sur la trémie par certains utilisateurs permet de commander automatiquement le système d'alimentation en marc de l'appareil.

Le marc descend dans le cylindre inférieur et subit un premier réchauffement jusqu'au régulateur d'alimentation.

Une spatule tournante permet au marc de pénétrer dans le plateau de distribution et dans la chambre de désalcoolisation jusqu'au plateau perforé du fond, d'où il est amené par une autre spatule tournante à la vis d'extraction qui le fait sortir de l'appareil.

La vapeur entre au-dessous du plateau percé, est désurchauffée par le passage à travers le liquide contenu dans le fond de l'installation, monte à contre-courant avec le marc et est envoyée enrichie en alcool aux condenseurs.

Après la condensation, les flegmes passent à l'installation de distillation rectification pour la production d'alcool ou d'eau-de-vie (fig. 1).

L'appareil consomme 36 kg de vapeur par tonne de marc. Selon les données de DOUADY (*), la consommation journalière de vapeur pour le traitement de 50 tonnes de marc contenant 4 litres d'alcool aux 100 kg, soit 2.000 litres d'alcool pur, se décompose de la façon suivante :

(*) DOUADY R., Ets GEIMDOR, 40, rue Vaucanson, 47000 Agen (communication personnelle).

— Chauffage du marc :

50.000 (105 — 15) = 4.500.000 calories

Vapeur correspondante $\frac{4.500.000}{536}$ = 8.500 kg

— Désalcoolisation du marc :

Flegmes correspondant à 20° GL = 10.000 l
Vapeur consommée 10.000 — 2.000 = 8.000 kg
Pertes calorifiques (estimation) = 1.500 kg
soit un total de ..... 18.000 kg

La distillation des 10.000 litres de flegmes à 20° GL pour l'obtention d'un alcool à 92° GL demande en plus 4.000 kg.

La consommation totale est de 22.000 en 24 heures.

Dans le système classique par diffusion, 2.000 litres d'alcool pur correspondent à 50.000 litres de piquette à 4° GL ; la vapeur consommée pour la distillation est de 18.000 kg.

La distillation continue des marcs demande donc plus de vapeur que la diffusion classique. Pour y remédier, on peut calorifuger l'appareil de distillation des marcs ; il aurait été plus logique d'étudier le problème du branchement direct des vapeurs alcooliques sur une colonne de rectification.

Les constructeurs indiquent que le volume considérable d'incondensables contenus dans ces vapeurs ne le permet pas ; leur évacuation de tout appareil exige un refroidissement donc une condensation des vapeurs alcooliques.

En outre, avec un produit aussi hétérogène que le marc, aucun appareil de distillation continue des marcs n'est à même d'assurer l'alimentation régulière et continue qu'exige le bon fonctionnement d'une colonne ou d'une rectificatrice.

Enfin, dans le désalcoolisateur, il y a une pression plus faible que dans une colonne de distillation ; dans le cas d'un branchement direct avec une rectificatrice il faudrait faire une surchauffe dans cette dernière.

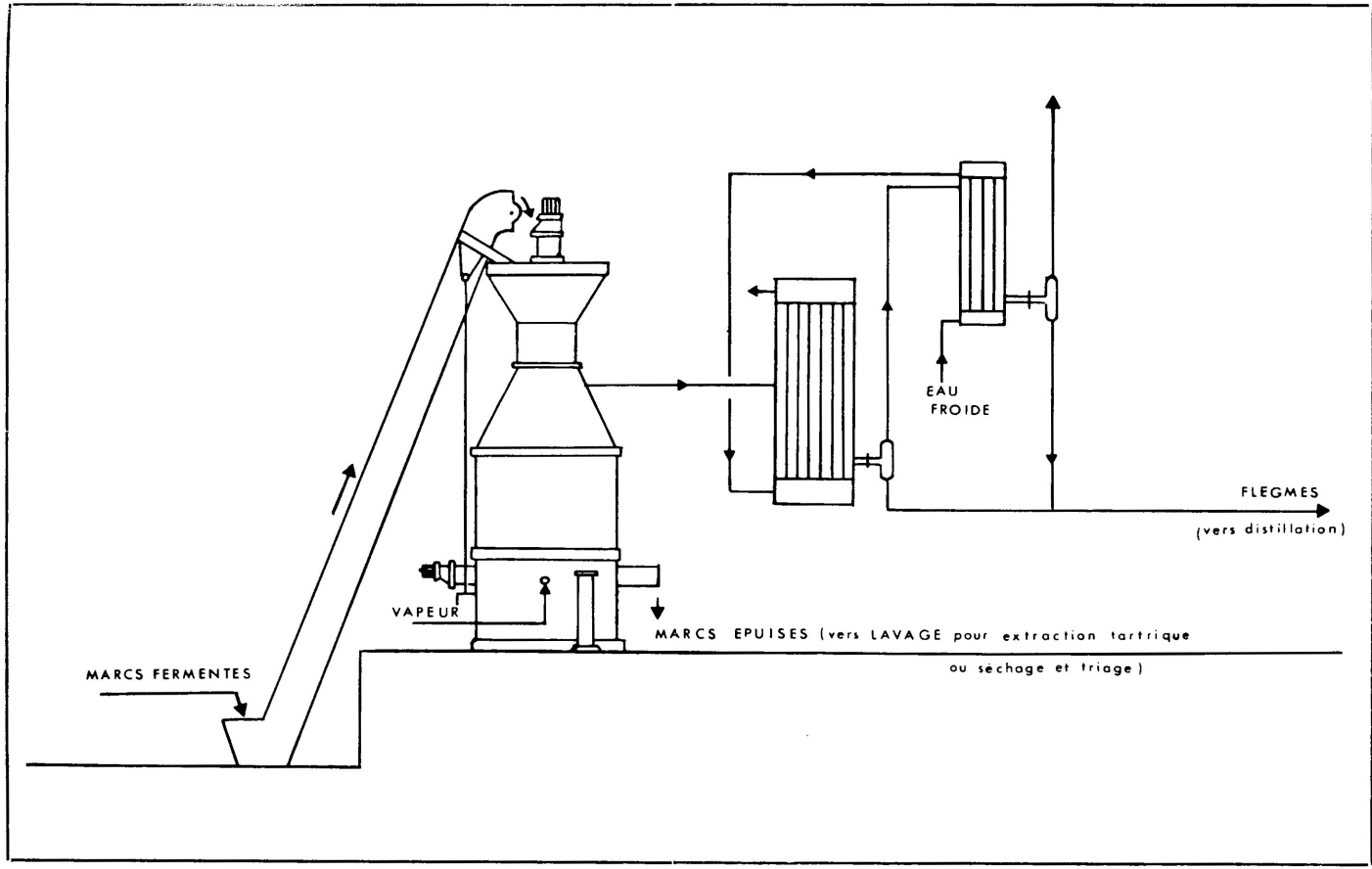


FIG. 1. — Schéma de fonctionnement d'un appareil PADOVAN.

2° **Caractéristiques des rejets :**

Le tableau I donne les caractéristiques de l'eau de lavage du fond du désalcoolisateur. Ces caractéristiques sont très différentes selon la nature du marc traité : dans le cas de marcs ensilés de vendange blanche on note une DCO très importante due en partie au faible débit d'eau de lavage du fond, un taux élevé de polyphénols responsables de la mauvaise biodégradabilité (rapport $\frac{DBO_5}{DCO}$ faible), une forte acidité volatile. La décantation des matières en suspension est très difficile et le liquide très trouble.

Dans le cas des marcs de vendange rouge, la décantation est plus rapide et le liquide surnageant plus limpide.

Quant aux caractéristiques des rejets de distillation des flegmes (flegmasses), on note (tableau II) une faible valeur des matières en suspension et de la DCO ; ces eaux sont très biodégradables et la charge organique est constituée presque exclusivement par des acides volatils. Les valeurs des flegmasses provenant de flegmes de marcs ensilés de vendange blanche ne sont pas à prendre en considération à cause d'un mélange accidentel avec l'eau de lavage du fond du désalcoolisateur et de la présence d'alcool.

En ce qui concerne la pollution journalière dans le cas du traitement des marcs de vendange rouge (tableau III), la pollution la plus importante est due au lavage du fond du désalcoolisateur (103 kg de DCO et 73 kg de MES). Cette pollution pourrait être réduite en diminuant le débit d'eau ; le constructeur indique un débit moyen de 300 l/h qui est largement dépassé dans le cas de cette distillerie.

Ces valeurs de pollution journalière relativement faibles concernent uniquement un seul exemple d'une distillerie traitant des marcs très sains de composition relativement stable ; il est évident que des teneurs élevées en acidité volatile, et surtout la moindre perte d'alcool dans les rejets, augmentent considérablement la pollution journalière.

TABLEAU I

Caractéristiques de l'eau de lavage du fond du désalcoolisateur

	Marcs de vendange rouge				Marcs ensilés de vendange blanche		
						5 janvier	
	9 Octobre	18 Octobre	24 Octobre	9 Novembre	3 Décembre	1er Prélèvement	2e Prélèvement
pH	3,70	3,65	3,70	3,70	4,35	4,50	4,60
Matières en suspension en mg/l	4.140	3.050	7.940	16.600	17.880	13.600	8.960
Volume des boues en ml/l en 30 mn	45	37	54	95	120	90	80
DCO en mg O_2/l sur liquide décanté 2 h	7.376	6.574	9.150	18.090	44.400	49.420	35.780
DBO_5 en mg O_2/l	—	3.251	4.318	5.964	15.000	13.700	9.050
Acidité totale en g S04 H2/l	1,3	0,7	1,4	3,6	6,8	2,8	3,9
Acidité totale en méq/l	26	14	28	72	136	56	78
Acidité volatile en g CH_3COOH	0,05	0,12	0,25	0,30	5,84	3,36	2,75
Acidité volatile en méq/l	0,8	1,6	4	5	97	60	46
Acide tartrique en g/l	3,1	1,7	3,2	2,8	4,0	1,8	3,9
Acide tartrique en méq/l	41	23	43	37	53	24	52
Polyphénols en mg d'acide gallique/l	470	500	920	1.050	3.110	3.555	3.813
Sucres réducteurs en mg/l	900	—	580	—	770	1.560	445
Débit en l/h	480	378	420	390	110	140	180

TABLEAU II

Caractéristiques des rejets de distillation des flegmes (flegmasses)

	Marcs de vendange rouge				Marcs ensilés de vendange blanche	
	9 Octobre	18 Octobre	24 Octobre	9 Novembre	3 Décembre*	5 Janvier**
pH	3,90	3,85	3,75	3,50	4,15	4,20
Matières en suspension en mg/l	10	32	50	20	80	520
DCO en mg O_2/l	650	551	590	1.213	18.300	8.224
DBO_5 en mg O_2/l	—	304	322	1.090	—	4.650
Acidité volatile en g CH_3COOH/l	0,38	4	0,25	0,78	3,30	2,00
en méq/l	6	0,25	4	13	55	33

* 1° GL dans les flegmasses
** mélange avec une partie de l'eau de lavage du fond du désalcoolisateur.

TABLEAU III

Evaluation de la pollution journalière moyenne concernant la désalcoolisation de 50 tonnes de marcs de vendange rouge contenant 4 p. 100 d'alcool et la distillation de 10.000 litres de flegmes à 20° GL (2.000 litres d'alcool pur)

A - Eau de lavage du fond du désalcoolisateur	DCO moyenne	10.300 mg O_2/l
	Débit moyen	417 l/h soit 10.000 l/j
	Kg DCO par jour	103
	MES	7.930 mg/l
	Kg MES par jour	79
B - Résidus de distillation des flegmes (flegmasses)	DCO moyenne	746 mg O_2/l
	Débit	13.000 litres compte tenu de la dilution par la vapeur de chauffage de la colonne
	Kg DCO par jour	9,7

TABLEAU IV

Caractéristiques des marcs avant et après distillation

	Marcs de vendange rouge				Marcs ensilés de vendange blanche	
	9 Octobre	18 Octobre	24 Octobre	9 Nov.	3 Déc.	5 Janvier
Humidité en p. 100 :						
— avant	61,6	68,0	63,9	61,5	68,2	68,5
— après	60,4	62,4	62,3	65,9	70,0	69,6
Alcool en l/100 kg						
— avant	5,30	6,29	6,20	4,50	2,37	3,70
— après	traces	0,30	traces	traces	traces	0,27
Sucres réducteurs en g/kg						
— avant	0,85	0,87	6,17	1,70	2,20	0,40

TABLEAU V

Caractéristiques des flegmes

	Flegmes des marcs de vendange rouge		Flegmes de marcs ensilés de vendange blanche	
	9 Octo.	9 Nov.	3 Déc.	5 Janv.
Titre alcoométrique à 20° C	22,75	21,70	17,22	22,88
pH	3,90	3,50	4,15	3,40
Acidité volatile g/l	0,38	1,44	3,31	3,16
en acide acétique (*)	166,57	667,76	1.925,20	1.382,86
Méthanol g/l	1,25	0,75	3,12	3,48
(*)	547,87	347,79	1.814,69	1.522,90
Butanol-2 (*)	néant	néant	104,59	485,23
Propanol-1 (*)	58,95	44,42	105,75	252,80
Butanol-1 (*)	6,95	6,18	15,10	37,46
Méthyl-2 propanol-1 (*)	80,22	67,14	81,18	87,81
Méthyl-2 butanol-1 + Méthyl-3 butanol-1 (*)	262,42	266,59	158,48	165,95
Alcools supérieurs totaux (*)	408,53	384,93	465,10	1.029,24

(*) Résultats exprimés en grammes par hectolitre d'alcool pur.

3° **Caractéristiques des marcs :**

La désalcoolisation est relativement bonne à deux exceptions près (tableau IV). Le contrôle de l'épuisement des marcs doit être fait toutes les heures selon la notice des appareils en prélevant du marc à la sortie des appareils et en les distillant à la vapeur. La détermination des faibles teneurs en alcool par densimétrie ou ébulliométrie, bien qu'approximative, permet de déceler les pertes.

Dans le cas des appareils horizontaux, d'après la présentation du brevet BERTI, publié en 1968 dans la revue « Industries Alimentaires et Agricoles », les pertes sont contrôlées par une éprouvette normale d'épuisement avec thermomètre incorporé.

Le contrôle de l'épuisement est très important et doit être fait d'autant plus régulièrement qu'il y aura des variations importantes dans la teneur en alcool, dans la nature et texture des marcs ; la distillation continue est très critiquée à cause de ces pertes. Elles peuvent être diminuées par une bonne surveillance.

Les marcs analysés renferment tous très peu de sucre.

Les marcs de vendange rouge qui ont subi une macération alcoolique au cours de la vinification sont plus riches en éthanol et en tartrates que les marcs de vendange blanche ; la teneur en acide tartrique de ces derniers est due surtout aux rafles et aux pellicules, soit 16 p. 100 du total de la grappe d'après VENTRE (1931).

On ne peut envisager de récupérer les sels tartriques que dans les marcs de vendange rouge ; pour cela on utilise dans le cas des appareils PADOVAN des diffuseurs à caisses mobiles où le marc chaud est traité par l'eau des condenseurs et les flegmasses. Dans d'autres systèmes, l'extraction est réalisée dans des bacs horizontaux ou inclinés avec mélangeurs travaillant en série, recyclage des eaux de lavage à contre-courant suivi d'un pressurage continu des marcs. On précipite ensuite les sels tartriques sous forme de tartrate de calcium en ajoutant un mélange de carbonate et de sulfate de calcium. Les matières en suspension autres que des tartrates sont éliminées soit par décantation soit par hydrocyclones.

L'extraction des tartrates entraîne une pollution supplémentaire comme l'a montré GLEYZES (1972) ; aussi elle est assez peu pratiquée en France. Elle l'est beaucoup plus en Italie (CANTARELLI, 1972) où elle

s'effectue aussi avec de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique ou sulfurique. On obtient ainsi un meilleur rendement lorsque l'on traite ces eaux rouges.

Le marc chaud peut être pressé puis séché et traité en continu pour séparer les pépins, les rafles et les pulpes.

Remarquons que la solution la plus efficace pour supprimer la pollution serait de désalcooliser les marcs à l'air chaud. Des essais ont été effectués autrefois (VENTRE, 1931) pour sécher les marcs tout en récupérant l'alcool.

4° **Composition des flegmes :**

Les marcs non ensilés de vendange rouge (tableau V) donnent des flegmes de bonne qualité renfermant moins de 1 p. 100 de méthanol par rapport à l'éthanol, un taux d'alcools supérieurs convenable caractérisé par l'absence de butanol-2. Ces flegmes pourraient faire des eaux-de-vie.

Les flegmes de marcs ensilés de vendange blanche ont un pH, une acidité volatile, un taux de méthanol, de butanol-2 et de propanol-1 plus élevés. On retrouve les observations faites par USSEGLIO-TOMASSET (1971) : augmentation importante du méthanol, surtout au cours du premier mois de séjour en silo, formation du butanol-2 par le développement de l'activité microbienne, apparition de propanol-1 lorsque la production de butanol-2 est importante. En outre, l'élévation du pH au cours du stockage en silo sur des marcs peu tamponnés par une teneur importante en tartrate acide de potassium favorise la production de méthanol ; c'est ce qui a été prouvé expérimentalement par AVENES'YANTZ et MERJANIAN (1973), sur des marcs amenés à différents pH.

Le problème de la fermentation à sec des marcs en silo mériterait d'être réétudié ; on sait depuis les travaux de DUPUY et FLANZY (1957) que la fermentation est complète en 15 jours et qu'il n'est pas nécessaire d'ajouter de levures, mais on ne sait pas bloquer l'activité des pectines-méthylestérases responsables du taux élevé de méthanol ni les différentes activités microbiennes qui engendrent les acides volatils et les alcools supérieurs.

Signalons à propos du méthanol que les italiens font des eaux-de-vie avec des marcs ensilés et distillés à la vapeur en continu ; les flegmes passent ensuite dans des colonnes de déméthylation. USSEGLIO-TOMAS-

SET (1971) indique que l'on peut faire tomber le taux de méthanol respectivement de 2,047 et 3,392 à 0,331 et 0,840 gramme par hectolitre d'alcool pur ; par contre, la teneur en butanol-2 et en propanol-1 est faiblement diminuée.

CONCLUSION

Le rendement d'extraction de l'alcool dans la distillation continue des marcs est souvent qualifié d'inférieur à celui obtenu en diffusion classique ; cependant. avec des marcs bien fermentés, lorsqu'on a un bon dispositif de régulation dans l'alimentation en marc qui évite au maximum les pertes par évaporation et lorsqu'on surveille l'épuisement des marcs, les pertes ne sont pas plus importantes qu'en diffusion classique.

La distillation des marcs à la vapeur entraîne du méthanol et d'autres éléments volatils en quantité d'autant plus importante que les marcs ont été conservés longtemps en silo. Cet entraînement n'est pas gênant pour la production d'alcool de 92° GL minimum. La production des eaux-de-vie de marc est en diminution et la nécessité de recycler les vinasses de piquette après refroidissement en diffusion pour lutter contre la pollution ne fait qu'accélérer ce phénomène.

La dépense supplémentaire de vapeur dans la distillation continue des marcs n'a pas préoccupé jusqu'à présent les constructeurs et les utilisateurs; néanmoins il conviendrait dans l'avenir d'essayer de modifier les appareils pour diminuer la consommation de vapeur.

Le gros avantage de cette technique est d'engendrer une pollution très faible ; dans le cas du traitement de marcs sains la pollution provient surtout de l'eau de lavage du fond de l'appareil et de l'eau d'essorage du marc sortant de l'appareil.

Actuellement, il existe en France une vingtaine d'appareils verticaux et trois appareils horizontaux qui traitent généralement 50 tonnes de marcs par jour. Ces appareils sont installés dans des distilleries de petite et moyenne importance, et même dans les grandes distilleries où une partie des marcs fermentés est traitée par distillation directe, l'autre partie étant mise en diffusion classique ; dans les grandes distilleries, la taille des appareils les plus gros (100 tonnes/jour) et la nécessité d'avoir des marcs fermentés ne permettent pas de traiter la totalité des marcs.

Compte tenu de la nécessité actuelle de lutter contre la pollution, la distillation continue pourrait se développer en France à la suite de la modernisation ou du regroupement de certaines usines.

Manuscrit reçu le 26 juin 1974.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANONYME, 1968. Distillateur en continu du marc de raisin à circulation horizontale. **Ind. Alim. Agric., 10,** 1337-1339.

AVENES'YANTZ P.V. et MERJANIAN A.A., 1973. Sur la composition chimique de l'alcool des marcs et des lies (en russe). **Vinodelie i vinogradavatvo, 7,** (302), 26-28.

BERTI C., 1966. Appareil à cylindres horizontaux ou légèrement inclinés pour la distillation des marcs de raisin. **Brev. Franç. n° 1 457 480 délivré le 26 septembre 1966.**

CANTARELLI C., 1972. Elaboration et utilisation des produits secondaires de la vinification. **Bull. Off. Int. Vigne Vin, 45,** (501), 947-967.

DUPUY P., FLANZY M., 1957. Remarques sur la fermentation ds marcs de raisin. Le problème des marcs doux. **Ind. Alim. Agric.,** 74, (2), 101-102.

GLEYZES C., 1972. Pollution engendrée par la vinification et par la distillation des produits vinicoles. **Bull. Inf. Comité et Agence de Bassin Rhône-Méditerranée-Corse,** 18-23 ; 36-38.

JERIS J.S., 1967. A rapid COD test. **Water. Wastes, Engen, 4,** 89-91.

MANTICA L., 1968. Progressi technici degli impianti per la distillazione di vinacce, fecce, vini e sidri. **Industrie Agrarie, 5,** 350-359.

MOURGUE J. et MAUGENET J., 1970. L'épuration des eaux résiduaires des distilleries vinicoles. **La Tribune du CEBEDEAU, 315,** 76-85.

MOURGUES J. et MAUGENET J., 1972. Application de la technique acidimétrique de SCHNEYDER et PLUHAR au dosage rapide de l'acide tartrique total dans les sous-produits du vin. **Ann. Fals. Exp. Chim., 65,** 705, 427-435.

Norme expérimentale AFNOR T. 90, SC 1, doc. 18, 1968. Détermination des matières en suspension.

Norme expérimentale AFNOR, T. 90-103. 1971. Détermination de la demande biochimique en oxygène (DBO).

PRO M.J., 1952. Report on spectrometric determination of tanin in wine and wiskies. **J. Ass. Off. Agric. Chem., 25,** 255-257.

USSEGLIO-TOMASSET L., 1971. Le caratteristiche della grappa derivanti dall' evoluzione dei costituenti volatili della vinacce durante il periodo di insilamento e dalle modificazioni apportate dal processo di distillazione. **Vini d'Italia, 13,** (74), 453-462.

VENTRE J., 1931. **Traité de vinification pratique et rationnelle.** III. Sous-produit de la vigne et du vin. Librairie Coulet, Montpellier, p. 29, 139.