



Données thermophysiques : Acquisitions, traitement et utilisation des banques

**vendredi 18 juin 2010
à PROCESSIUM (Site Scientifique de la Doua Lyon/Villeurbanne)**

Le développement de procédés, ou la recherche de produits de substitution nécessite la manipulation de nombreuses données expérimentales thermophysiques. Si un grand nombre de banques de données existent, les données accessibles sont souvent de qualités très variables, ou bien indisponibles voire inexistantes dans le domaine de pression-température-composition qui intéresse les applications concernées.

A travers cette journée, nous proposons une réflexion sur les disponibilités actuelles en données, leur validation et la manière dont elles sont utilisées. Des exemples d'applications seront mentionnés, soit pour le développement de modèles (régressions ou validations), soit pour la mise en place d'outils inverses (QSPR-QSAR) permettant d'identifier les produits répondant au mieux aux critères de propriétés recherchés.

Programme

Horaire (à titre indicatif)	Titre	Nom
9h00 – 9h15	Accueil des participants + café	
	Accueil SFGP	J.C. de Hemptinne (IFP)
	Présentation Mines Paristech	C. Coquelet (Mines Paristech)
	Accueil Processium	P. Rousseaux (Processium)
9h45	Hommage à Henry Vartan Kehiaian	J.P. Grolier (Univ Blaise Pascal)
Qu'est-ce qu'une banque de données ? Exemples		
10h15	Portrait du travail français concernant l'acquisition de données expérimentales	D. Richon (Mines Paristech)
10h45	Eléments de métrologie Planification expérimentale, qualité des données et qualité des résultats	C. Coquelet (Mines Paristech) P. Kiener (InModelia)
11h10	Méthodes de traitement des données. Qualité des données	C. Coquelet (Mines Paristech)
11h30	Inventaires des bases de données existantes ? Domaines d'applications	F. Rivollet (Processium)
11h50	Présentation des posters	C. Coquelet (Mines Paristech)
12h00 Déjeuner + posters		

Horaire (à titre indicatif)	Titre	Nom
Utilisation des banques de données (traitement des données)		
13h30	Data Preparation Package	Richard Sass (DECHEMA)
14h00	Utilisation des banques de données dans le cadre des développements des modèles QSPR et QSAR	Benoit Creton (IFP)
14h30 Pause café		
14h45	Utilisation industrielle de la DIPPR data base via DIADEM	O. Baudouin (PROSIM)
15h15	Base de développement d'un modèle prédictif	J.N. Jaubert et/ou R. Privat (ENSIC)
15h45 Visite de Processium		

Résumés des présentations orales

L'héritage de Henry Vartan Kehiaian

De la précision et l'exactitude expérimentales à une banque mondiale de données sous contrôle et cohérence thermodynamique

Jean-Pierre E. Grolier

Laboratoire de Thermodynamique des Solutions et des Polymères, Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand, 63177 Aubière, France

Henry V. Kehiaian a été pionnier pour la reconnaissance de l'importance de l'organisation de bases de données et de la création de banques de données en thermodynamique chimique. A partir d'une étude systématique des interactions moléculaires des systèmes de non électrolytes et de leur interprétation à l'aide de modèles de solutions s'appuyant sur la thermodynamique statistique, il s'est inscrit dans la conception intégrant données expérimentales fiables et théories prenant en considération les structures moléculaires. Son action est marquée par des réalisations telles qu'*International Data Series. Selected Data on Mixtures Ser. A* (1973) et *ELDATA: International Electronic Journal of Physico-Chemical Data* (1994). C'est également l'organisation du projet *TOM (Thermodynamic of Organic Mixtures) Project* (1977) et le développement du modèle de solution *DISQUAC (Dispersive Quasi Chemical)* (1985). La récente décision [1] des principales publications en thermodynamique chimique de créer et d'utiliser un dépositaire mondiale des données s'inscrit dans sa vision originale. Avec les années 2000 l'implication de Henry V. Kehiaian prend une nouvelle ampleur avec sa contribution à la prestigieuse collection *Landolt-Börnstein Physical Chemistry. Thermodynamic Properties* où Henry Kehiaian, sous l'impulsion de Springer (Berlin), a la responsabilité de produire plusieurs livres de référence.

Ma collaboration avec Henry, au long de quarante années, m'a permis d'être associé a cette intense activité scientifique, tout en développant pour ma part des techniques expérimentales capables d'obtenir des données thermodynamiques sur des corps purs aussi bien que des mélanges. Cela s'est traduit en particulier par le développement de la *Transitiométrie à balayage* [2], obtenue par couplage de la calorimétrie et de la méthode PVT, permettant de déterminer l'ensemble des propriétés thermophysiques (expansion thermique isobare α_p , compressibilité isotherme κ_T , coefficient de pression thermique isochore β_V , capacités calorifiques à pression constante C_p et à volume constant C_V) aussi bien pour des gaz, des liquides (purs ou mélanges [3-6]) que des polymères [7,8]. De plus la technique peut également être utilisée directement dans le domaine supercritique. Ces mesures sont réalisables sur des plages étendues de température ($173 \text{ K} < T < 673 \text{ K}$) et de pression ($0.1 \text{ MPa} < p < 200 \text{ MPa}$, ou 400 MPa). Dans ce contexte, la transitiométrie à balayage apparaît comme une technique thermodynamique universelle, avec de nombreuses utilisations industrielles..

[1]. Joint statement of Editors of Journals publishing thermophysical property data. Voir par exemple *J. Chem. Thermodyn.* 41, 575-576 (2009).

[2]. S.L. Randzio, Ch. Stachowiak, J-P.E. Grolier, *J. Chem. Thermodyn.* 35, 639-648 (2003). Voir aussi S.L. Randzio, J-P.E. Grolier, J. Zaslona, J.R. Quint, French Patent 91-09227 et www.transitiometry.com.

[3]. S.L. Randzio, J-P. E. Grolier, J.R. Quint, L.E. Hansen, E.D. Lewis, D.J. Eatough, *Int. J. Thermophys.*, 15, 415-441 (1994).

[4]. S.L. Randzio, J-P. E. Grolier, J.R. Quint, *Fluid Phase Equilib.*, 110, 341-359 (1995).

[5]. S.L. Randzio, J-P. E. Grolier, J.R. Quint, *Int. J. Thermophys.*, 18, 733-759 (1997).

[6]. S.L. Randzio, J-P. E. Grolier, J.R. Quint, *High Temp-High Press.*, 30, 645-649 (1998)

[7]. L. Rodier-Renaud, S.L. Randzio, J-P. E. Grolier, J.R. Quint, *J. Jarrin, J. Polym. Sci.; B Polym. Phys.*, 34, 1229-1242 (1996).

[8]. S.A.E. Boyer, M-H. Klopffer, J. Martin, J-P. E. Grolier, *J. Appl. Pol. Sc.*, 103, 1706-1722 (2006).

Portrait du travail français concernant l'acquisition de données expérimentales

Dominique Richon

Directeur de recherche Mines Paristech
CEP-TEP 35 rue Saint Honoré 77305 Fontainebleau Cedex

Suite au « Colloquium to Promote Experimental work in Thermophysical Properties for Scientific Research and Industry » tenu à Paris les 3 et 4 septembre 2009 : tous les participants sont tombés d'accord sur le besoin considérable de travaux expérimentaux, que ce soit directement pour des applications industrielles via les modèles disponibles, ou bien en vue du développement de nouveaux modèles. De l'avis de tous un réseau mondial est à construire.

Sur le plan français, il n'y a pas beaucoup de laboratoires et chacun travaille soit dans un domaine particulier ou bien sur une application particulière en privilégiant soit le développement d'appareillages et la mesure, soit la modélisation, soit la simulation. Quelques collaborations entre équipes universitaires et université – industrie existent mais restent encore partielles. Cette constatation ayant été faite, il a été souhaité par l'industrie et par le CNRS que les moyens scientifiques soient mis en commun et qu'une réelle collaboration entre expérimentateurs, modélisateurs et simulateurs puisse voir le jour. La structure qui devrait permettre une telle approche est une fédération de recherche nationale portée par le CNRS et dans laquelle l'industrie participerait pour discuter leurs besoins et financer partiellement des recherches communes et/ou personnelles. 15 laboratoires sont inscrits dans le projet de Fédération de Recherche qui sera examiné en septembre 2010 par le CNRS

Eléments de métrologie

Christophe Coquelet

Maitre assistant Mines Paristech

CEP-TEP 35 rue Saint Honoré 77305 Fontainebleau Cedex

La richesse des banques de données réside dans la qualité des données expérimentales. Elles sont obtenues après utilisation d'équipements de mesures. Ces équipements utilisent des protocoles et des « détecteurs ». Une mesure correspond à une valeur numérique, une unité et, peut être le plus important, une incertitude. La science de la mesure est la métrologie.

Les grandeurs les plus utilisées et présentées dans les banques de données sont :

- La température,
- La pression,
- Les masses volumiques,
- Les compositions,
- Les enthalpies,
- Etc..

Au travers de cette présentation, quelques généralités sur le fonctionnement des capteurs seront présentées ainsi que leurs étalonnages. Nous nous intéresserons également au fonctionnement de la chromatographie phase gaz.

Le calcul des incertitudes fait appel à des notions de statistiques des variables aléatoires. Il existe principalement deux types d'incertitude : systématique et aléatoire, ou encore incertitude de répétabilité et d'étalonnage. Un exemple de calcul dans le cadre de la détermination d'une incertitude de mesure obtenue à partir d'une mesure de composition par CPG après étalonnage sera présenté. Une fois obtenue, un facteur d'élargissement qui traduit la confiance apportée dans les mesures est appliqué.

Méthodes de traitement des données. Qualité des données

Christophe Coquelet

Maitre assistant Mines Paristech

CEP-TEP 35 rue Saint Honoré 77305 Fontainebleau Cedex

Les banques de données disposent de ressources pour des systèmes identiques. Nous savons que des données sont de meilleures qualités que d'autres (incertitudes, répétabilité, cohérence, etc..) et qu'elles sont le point de départ de l'élaboration des modèles thermodynamiques. Par conséquent, le traitement des données devient une étape indispensable. Le traitement des données s'applique que l'on traite des données de corps purs ou de mélanges.

Pour les corps purs, les données obéissent aux lois de la thermodynamique et par conséquent leur traitement doit être fait en conséquence.

Pour les mélanges, le traitement est plus délicat. Il existe des tests de consistances qui sont difficiles à mettre en œuvre (Gibbs Duhem). Fort heureusement des critères simples (évolution de la volatilité relative, sélectivité, etc..) existent pour s'assurer du bon comportement des données entre elles pour une même ou plusieurs sources différentes.

Certaines méthodes font appels à un traitement par modèle (van Ness) où la fonction objectif à minimiser doit être choisie judicieusement.

Les méthodes de traitement s'appliquent également pour le traitement des propriété d'excès (volume, enthalpie, etc..).

Planification expérimentale, qualité des données et qualité des résultats

Patrice KIENER

InModelia, 5 rue Malebranche, 75005 Paris, France

1ère partie : En thermodynamique comme pour les autres démarches expérimentales, il existe des plans d'expériences qui apparaissent quelquefois contre-intuitifs et fournissent pourtant des meilleurs résultats qu'une simple démarche empirique.

2ème partie : Une méthode pour repérer les points délicats (aberrants, à surveiller) dans une base de données existante.

Propriétés Physiques Revue des sources d'information

Fabien Rivollet

Responsable Propriétés Physiques et Calcul Scientifique, PROCESSIUM
CEI 3, 62 Bvd Niels Bohr BP 2132 69603 Villeurbanne Cédex

En Génie des Procédés, les propriétés physiques sont essentielles dans toutes les études de développement ou d'amélioration de procédés. Ce besoin est même accru aujourd'hui avec la recherche de nouveaux produits devant se substituer à des solvants ou autres produits chimiques déclarés nocif pour l'homme et l'environnement. Dans ce contexte les ingénieurs sont confrontés à une multitude de sources d'information et il peut être difficile de s'y retrouver.

Désormais, de nombreuses informations en propriétés physiques sont accessibles via Internet :

- **Publications scientifiques**
 - Directement via le site des éditeurs (Science Direct, ACS Publications, Wiley Interscience, ...)
 - Moteurs de recherche spécialisés (Scholar Google, Scirus, Scifinder, Web of Science, ...)

- **Compilation de données**
 - Handbooks (CrC Handbook of Chemistry and Physics, Lange's Handbook of Chemistry, ...)
 - Encyclopédies (Encyclopédie des gaz de Air Liquide)
 - Revues de données (NIST/IUPAC - Journal of Physical and Chemical Reference Data)
 - Bases de données (DIPPR, DDB, NIST, ...)

- **Autres sources**
 - Outils de calculs (Aspen, PPDS, ProSim Plus, ...)
 - Bases de données privées
 - Sites de fournisseurs
 - Catalogues de produits chimiques
 - Site gouvernementaux

Près de 55 millions de molécules sont renseignées dans le CAS Abstract alors que dans les bases de données, au mieux 20 000 composés et près de 35 000 mélanges ont des données expérimentales renseignées.

Le rôle des experts en propriétés physiques est déterminant pour aider les ingénieurs à faire le tri dans cette masse d'information et en ressortir les données les plus cohérentes pour l'application ciblée.

Reliable process modeling with accurate thermophysical property data and models using the DETHERM Suite

Dr. Richard Sass

DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.
Dept. Information Systems and Databases
Theodor-Heuss-Allee 25
D 60486 Frankfurt am Main

The accuracy of process simulation runs depends strongly on the thermodynamic models used by chemical engineers to describe the physical behavior of the involved components. Not simply to use the built-in parameters of the simulator is a good practice. Before simulation results are used for further detail planning or investment decisions, one should at least crosscheck the calculated core physical properties of all components involved within a process against some measurement data. DECHEMA's Data Preparation Package, which is part of the DETHERM Suite, connects the database with the simulator by interfacing with the simulator's thermo engine. It can easily display measurement plots together with the calculations of the simulator, find systematic gaps between the predictions of the simulators thermo engine and the real world data (what is frequently the case for higher temperature or pressure) and finally optimize equation parameters. With only one keystroke arbitrary thermodynamic models from the simulator can be fitted against data from the DETHERM database. In the talk, the workflow of the regression and optimization of the separation of n-pentane from methanol at high temperature and pressure will be demonstrated.

Utilisation des banques de données : Application à la prédiction de l'indice de cétane d'hydrocarbures par une approche QSPR.

Benoît CRETON

Département de Thermodynamique et Modélisation Moléculaire, IFP, 1-4 Avenue de Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison, France.

Un des enjeux majeurs dans les domaines du raffinage et des moteurs est l'estimation des propriétés d'usage des carburants telles que la densité, la température limite de filtrabilité, le point de trouble, l'indice d'octane ou de cétane (IC), etc. Les banques de données regorgent de valeurs expérimentales pour les composés les plus simples, par contre, très peu d'informations sont disponibles pour les molécules plus complexes (car difficiles à isoler). La détermination de l'indice de cétane des gazoles et/ou de leurs constituants est particulièrement importante pour le développement de procédés et la modélisation de la combustion moteur. La réalisation de mesures d'indice de cétane sur moteur CFR (Cooperative Fuel Research) nécessite de disposer d'un litre d'échantillon (pour doubler la mesure) ce qui rend sa mise en œuvre extrêmement difficile et coûteuse pour des molécules complexes. Pour palier au manque de données, nous avons utilisé une approche reliant la structure des molécules à cette propriété, approche plus généralement nommée QSPR (Qualitative Structure Property Relationship), dans le but d'obtenir un modèle prédictif de l'IC. L'approche QSPR, la base de données et les résultats obtenus sont présentés dans cette communication.

Utilisation industrielle de la DIPPR data base via DIADEM

Olivier Baudouin

PROSIM

Le projet DIPPR[®] 801 (<http://dippr.byu.edu/>, Design Institute for Physical Properties, sponsorisé par l'American Institute of Chemical Engineers) a pour objectif de développer une base de données de propriétés de corps purs fiables et validées. Les propriétés stockées sont des constantes (34 propriétés, telles que la masse molaire, les coordonnées critiques, les grandeurs de formation...) ou des propriétés dépendantes de la température (15 propriétés disponibles, telles que la pression de vapeur saturante, la masse volumique liquide, la tension superficielle...). Actuellement, cette base de données contient les propriétés de plus de 2000 constituants et est devenu un standard mondial en matière de propriétés physico-chimiques de corps purs. Sa construction s'appuie sur une compilation de données expérimentales et, si nécessaire, certaines valeurs estimées, qui ont été examinées afin d'assurer la plus grande exactitude possible, sont également intégrées. Outre le fait que les données intégrées dans cette base suivent un processus rigoureux de validation préalable, un des intérêts majeurs de DIPPR est que la source des données répertoriées ainsi que des indications sur leur qualité sont fournies. DIPPR est mise à jour régulièrement et est enrichie en fonction des besoins des sponsors du projet.

Le logiciel DIADEM est une interface pour consulter les informations stockées dans cette base de données (valeurs expérimentales, valeurs retenues et leur code de qualité, coefficients des corrélations, références bibliographiques...).

Les valeurs retenues par DIPPR sont également disponibles dans les principaux outils de calculs thermodynamiques commercialisés, tels que Simulis[®] Thermodynamics pour lequel est proposée chaque année une version mise à jour de cette base de données (<http://www.prosim.net/fr/thermodynamics/dippr.html>).

Base de développement d'un modèle prédictif

Romain Privat et Jean-Noël Jaubert

Maitre de conférences et Professeur
ENSIC

Le développement d'un modèle thermodynamique prédictif est une tâche délicate à entreprendre qui nécessite à la fois un attirail mathématique important, une bonne connaissance des phénomènes physiques ainsi qu'une analyse minutieuse et systématique des données expérimentales et de leur prédiction. Afin d'illustrer cet exposé, nous nous appuyerons sur les deux modèles que nous avons récemment développés : le premier, nommé PPR78, permet de prédire le coefficient d'interactions binaires $k_{ij}(T)$ entre deux molécules i et j à une température T donnée ; le second PPC-SAFT permet de deviner les valeurs des trois paramètres d'un corps pur i , m_i , σ_i et ϵ_i/k_B de l'équation PC-SAFT à partir de la structure chimique des molécules. En nous fondant sur l'expérience acquise en développant ces deux modèles prédictifs, nous tenterons d'en faire partager les nombreux enseignements. Trois aspects majeurs seront notamment abordés : nous insisterons tout d'abord sur la stricte nécessité de disposer de nombreuses données et d'en connaître la qualité ; le choix minutieux de la fonction à minimiser pour ajuster les paramètres constituera le deuxième thème. Enfin, nous expliquerons comment la procédure d'ajustement des données peut être corrigée en cours d'ajustement afin de restituer le mieux possible les comportements de phases globaux des systèmes.

Résumés des posters

Équilibres liquide-vapeur de composés et mélange issus de la biomasse

Zanota M.L., Sawaya T., Mokbel I, de Bellefon C., Jose J.

lgpc

Les récentes mesures gouvernementales en faveur de l'utilisation des énergies non fossiles en vue de la réduction des gaz à effet de serre, ont fait croître de façon importante l'intérêt porté aux Biocarburants. La production de biodiesel par transformation d'huile végétale en esters méthyliques nécessite des étapes de séparation et de purification : recyclage du méthanol, récupération des sous- produits et enfin purification du biodiesel. Toutes ces opérations sont basées sur des équilibres de phases principalement des équilibres liquide-vapeur. Le manque de données expérimentales relatives aux équilibres de phases des composés issus de la biomasse nécessite l'utilisation d'un modèle prédictif afin d'optimiser les procédés. Dans une première étape, il est nécessaire de vérifier et si possible d'améliorer le modèle. Dans ce but nous nous sommes intéressés au coproduit majoritairement formé (10% en poids de la production de biodiesel) : le glycérol. Les binaires eau/glycérol et glycérol/1,3-propanediol ont été étudiés. Nous présenterons l'amélioration d'un modèle prédictif par l'apport de données expérimentales d'équilibres liquide/vapeur.

Vapour-liquid equilibria measurements and modeling of cyclohexane + cyclohexanol & cyclohexane + cyclohexanone systems

Christophe Coquelet, MINES ParisTech, CEP/TEP - Centre Energétique et Procédés,
University of KwaZulu-Natal

Chien-Bin Soo, MINES ParisTech, CEP/TEP - Centre Energétique et Procédés

Alain Valtz, MINES ParisTech, CEP/TEP - Centre Energétique et Procédés

Dominique Richon, MINES ParisTech, CEP/TEP - Centre Energétique et Procédés

Daniel Amoros, Rhodia, Centre de Recherches et Technologies de Lyon

Hubert Gayet, Rhodia, Centre de Recherches et Technologies de Lyon

Résumé :

Depuis des décennies, l'oxydation du cyclohexane a été utilisée pour produire le cyclohexanol et la cyclohexanone, essentiels dans la synthèse du nylon. Cette réaction chimique, utilisant l'air comme oxydant, est considérée comme la voie chimique la plus économique et la plus propre. L'oxydation du cyclohexane est bien connue pour ses faibles conversions, même en présence d'un catalyseur. Malgré tout, plus de 90 pourcent du cyclohexanol et de la cyclohexanone mondial sont fabriqués de cette manière. Un taux de conversion maximal de 21 % a été rapporté.

Les produits de réaction sont ensuite séparés par distillation. Cette étape nécessite des données d'équilibre liquide-vapeur, qui jusqu'à présent, ont été obtenues à basse température et pression. Dans ce travail, de nouvelles données d'équilibre liquide-vapeur pour les systèmes binaires cyclohexane + cyclohexanol, et cyclohexane + cyclohexanone sont présentées. Quatre isothermes par système, à haute pression, ont été mesurées avec un appareillage fondé sur la méthode "statique-analytique" et utilisant deux ROLSI™ pneumatiques comme échantillonneurs.

Les données ont été traitées par deux équations d'état. La première est celle de Peng-Robinson avec la fonction alpha de Mathias-Copeman, et la règle du mélange de Wong-Sandler. Le deuxième est PC-SAFT, modifiée par la contribution dipolaire de Jog et Chapman. Une brève comparaison des deux méthodes de traitement a été réalisée.

**Mesure de très faibles tensions de vapeur d'hydrocarbures
polyaromatiques à l'aide d'un appareil à saturation de gaz inerte**

R. Abou Naccoul, I. Mokbel, J. Jose

lgpc
ramy.abaounaccoul@gmail.com

Résumé :

La connaissance des tensions de vapeur de corps purs ou de mélanges est essentielle aux opérations de génie chimique : séparation, purification... Nous avons déterminé des pressions de sublimation et de vaporisation de polyaromatiques lourds à l'aide d'un appareil original basé sur une méthode de saturation de gaz inerte. Le domaine de pression exploré est compris entre 10^{-6} Pa à 700 Pa correspondant à des températures comprises entre 25°C à 250°C.

Elimination des goudrons formés lors de la pyrolyse de la biomasse par un solvant de lavage-Extraction liquide-liquide eau/paraxylène de composés modèles des goudrons (benzène, toluène et phénol).

G. Bassil, I. Mokbel, J. Jose

lgpc
georgiobassil@hotmail.com

Résumé :

L'élimination des goudrons, formés lors de la pyrolyse de la biomasse en vue de la production d'un gaz de synthèse de qualité, constitue un verrou technologique majeur pour cette filière. De plus les goudrons, contenus dans une eau de condensation, provoquent la désactivation des catalyseurs du procédé et l'encrassement des équipements. Il est donc impératif de les éliminer pour assurer la viabilité de la technique. Dans ce but nous avons étudié l'équilibre liquide-liquide eau-paraxylène de composés modèles des goudrons (benzène, toluène et phénol). Les résultats expérimentaux obtenus sont en bon accord avec ceux calculés par le modèle NRTL.

Development of a new apparatus for mixture gas adsorption coupling gravimetric and volumetric techniques

N. Heymans, L. Hamon, M.L. Zanota, G. De Weireld

Université de Mons, Faculté Polytechnique, Laboratoire de Thermodynamique, Belgique
(guy.deweireld@umons.ac.be)

Keywords: fundamentals of adsorption; gas phase adsorption; energy and environmental applications

Within the framework of the energetic transition, natural gas seems to be an alternative to petroleum products. As long as ultra purification is concerned (removal of acid compounds), adsorption seems to be a suitable technique. The appropriate design of such adsorption process as well as the search for efficient adsorbents requires thermodynamics data for the gas mixture-adsorbent system. The acquisition of such data is particularly difficult as some compounds of the mixture have very low concentrations.

In this paper we present an experimental apparatus which allows to measure adsorption isotherm for binary, ternary or quaternary mixtures in the pressure range 0-10 MPa and in temperature range 263-373 K. This system couples gravimetric and volumetric techniques. The use of a mass spectrometer as gas analyzer allows to investigate a large variety of gases (such as carbon dioxide, hydrogen sulfide, mercaptans, ...).

In this study, we explore the binary adsorption of hydrogen sulfide, carbon dioxide with methane matrix at 1 and 5 MPa and at 298 K. Concentrations in carbon dioxide, hydrogen sulfide are between 0.01 and 30 mol.%. The adsorbents are commercial materials as activated carbon, zeolite or new materials as metal organic frameworks MOFs or MCM-41 functionalized.

Experimental results are compared to simulated ones. The model which is tested is the classical IAS theory. This simulation step requires the pure gas equilibrium data previously obtained and fitted with the Sips' law.

Techniques expérimentales aux températures et pressions super-ambiantes: ΔH , C_p , ρ , η

K. Ballerat-Busserolles^{a,b}, J-Y. Coxama^{a,b}

^aClermont Université, Université Blaise Pascal, Laboratoire de Thermodynamique et Interactions Moléculaires, BP 10448, F-63000 CLERMONT-FERRAND

^bCNRS, UMR 6272, Laboratoire de Thermodynamique et Interactions Moléculaires, F-63173 AUBIERE

*Email : karine.ballerat@univ-bpclermont.fr; j-yves.coxam@univ-bpclermont.fr

La disponibilité de bases de données fiables et complètes est fondamentale pour le développement de procédés industriels. Ces bases sont également essentielles pour le développement de modèles théoriques de corrélation et de prévision, adaptés à l'étude de systèmes variés d'intérêt en recherche et développement.

Dans les domaines par exemple du stockage des gaz à effet de serre par dissolution dans les aquifères salins (électrolyte concentré à haute température et haute pression), il est nécessaire de connaître des propriétés comme l'enthalpie de dissolution, les capacités calorifiques ou les limites de solubilités. Ces données sont généralement connues aux conditions ambiantes alors que les données aux conditions super ambiantes sont plus rares. Les techniques expérimentales développées au laboratoire TIM permettent de compléter les bases de données existantes aux températures et pressions plus élevées.

Pour l'étude des enthalpies de mélange, des cellules à écoulement adaptées aux calorimètres différentiels Setaram C80 et BT2.15 ont été développées au laboratoire. Dans le cas des systèmes {gaz-liquide}, le protocole expérimental de détermination des chaleurs de mélange permet de déterminer simultanément les enthalpies de dissolution ainsi que les limites de solubilité [1]. Les expériences sont menées en fonction de la température, jusqu'à 300°C, et de la pression, jusqu'à 40 MPa.

Pour la détermination des capacités calorifiques volumiques, un calorimètre à compensation de type Picker a été construit au laboratoire. Il permet d'accéder aux capacités calorifiques isobares de solutions aqueuses jusqu'à des pressions et des températures proches des valeurs critiques de l'eau. Cette technique permet par exemple d'obtenir les capacités calorifiques molaires standard des solutions aqueuses d'intérêt pour le stockage des radionucléides [2].

Pour la détermination des masses volumiques, un densimètre à écoulement a été entièrement monté au laboratoire. Il est basé sur la technique du tube vibrant et permet la mesure des masses volumiques de fluides jusqu'à 400°C et 40 MPa. Cette technique a ainsi permis la description de solutions aqueuses d'électrolytes rencontrés dans les nappes aqueuses souterraines [3].

Pour la détermination couplée des masses volumiques et des viscosités, le laboratoire a développé une technique à fil vibrant. Le fluide est placé dans un vase de pression et les mesures peuvent être réalisées dans une gamme étendue de viscosité, jusqu'à 10 mPa.s, pour des températures jusqu'à 400°C et des pressions allant jusqu'à 100 MPa [4].

[1] H. Arcis, L. Rodier, K. Ballerat-Busserolles, J-Y. Coxam, *J. Chem. Thermodynamics*, 40 (2008) 1022-1029

[2] E. Pourtier, K. Ballerat-Busserolles, V. Majer, *Journal of Solution Chemistry* 38 (2009) 601-618

[3] E. Perfetti, G.S. Pokrovski, K. Ballerat-Busserolles, V. Majer, F. Gibert, *Geochimica and Cosmochimica Acta* 72 (2008) 713-731

[4] F. Audonnet, A.A.H. Pádua, *Fluid Phase Equilibria* 216 (2004) 235-244



M. F. Rivollet, M. W. Khalil, M. L. Adragna, M. P. Rousseaux

PROCESSIUM

CEI 3 BP 2132 – 62 Boulevard Niels Bohr

69603 Villeurbanne cedex

Contact : L. ADRAGNA. : (+33) 4.78.17.37.04 Fax : (+33) 4.72. 43.03.34 -
adragna@processium.com

PROCESSIUM travaille pour les secteurs de la chimie, de la cosmétique, de la pharmacie, du pétrole et de l'environnement. Equipe d'expert, nous intervenons au niveau de la conception et de l'amélioration des procédés industriels et disposons d'une équipe spécialisée en mesures de propriétés physiques. Nous disposons d'un laboratoire d'analyses et d'essais à petite échelle que nous pouvons valider par la conduite d'essais pilote sur plateformes industrielles.

e-thermo : Votre base de données privée :

Afin d'aider ses clients à gérer la capitalisation et la traçabilité de leurs données de propriétés physiques, Processium a développé e-thermo™.

Cette base de données est accessible sur internet via un accès sécurisé. Elle permet une meilleure communication entre tous les métiers, en partageant les données au sein des différents départements de votre société : R&D, procédés, ingénierie, sécurité, environnement, production.

Véritable plateforme de gestion de vos données internes, l'utilisation de cette base vous permettra d'accélérer la réalisation vos projets

E-thermo™, base publique

E-thermo™ est également une base de données de propriétés pour les corps purs et les mélanges : données de sécurité, d'environnement, propriétés physico-chimiques et thermodynamiques. Elle inclue notamment des données issues du travail scientifique de Monsieur Henri KEHIAIAN.

INTERET DE L'ANALYSE DES DONNEES EXPERIMENTALES

J.F. Dalloz, B. Delorme
jean-francois.dalloz0329@orange.fr

Des analyses graphiques de données expérimentales conjuguées à la mise en œuvre des principes fondamentaux de la thermodynamique conduisent à de nouvelles équations d'état.

La validité de ces nouvelles équations a été recoupée par d'autres analyses graphiques indépendantes des précédentes.

Ces équations restituent les données expérimentales (pression, entropie, énergie interne) de la phase vapeur et de la transition liquide-vapeur.

Les douze molécules analysées sont mono-, di- et polyatomiques (sans ou avec liaisons hydrogène) et incluent des hydrocarbures jusqu'en C5. Au total, les analyses ont porté sur 120 isothermes, incluant et encadrant la température critique (origine des données expérimentales : NIST).

Évaluation de la qualité des données de tension de vapeur des molécules di-fonctionnelles

Justyna ROZMUS, Jean-Charles de HEMPTINNE, Pascal MOUGIN
IFP

J-Charles.DE-HEMPTINNE@ifp.fr

Le développement d'un modèle de calculs des propriétés thermodynamiques tel que GC-PPC-SAFT requiert une grande quantité des données de corps purs (tels que tensions de vapeur et volumes de la phase liquide). Ces données sont aujourd'hui disponibles dans des bases des données, principalement DIPPR, NIST, CRC ou Detherm.

De nombreuses données sont disponibles pour des molécules de faibles masses molaires qui représentent les premiers éléments d'une famille chimique, alors que peu de données existent pour des molécules plus complexes qui vont trouver des applications dans les technologies actuellement développées. Il est donc important de pouvoir estimer comment les comportements vont s'extrapoler.

Une évaluation critique des données doit être effectuée systématiquement avant une phase de calage d'un modèle. Elle devient plus complexe quand les données disponibles ne sont pas cohérentes entre elles et que dans le même temps, leur quantité insuffisante ne permet pas de dégager de tendances, par exemple par une analyse d'une série d'homologues. Les choix faits par certaines bases de données peuvent sembler parfois surprenants.

Dans le cas de nos recherches pour paramétrer GC-PPC-SAFT, nous nous sommes intéressés à des données pour des molécules di-fonctionnelles telles que des diamines, des alcanolamines et des glycols. L'utilisation de l'équation d'état devrait permettre d'extrapoler vers des longues chaînes. Dans le but d'expliquer certaines tendances (des courbes de tension de vapeur) ou de pallier à absence de données, nous avons cartographié ces comportements en considérant uniquement l'enthalpie de vaporisation et la température d'ébullition des corps considérés. L'évolution, en fonction de la longueur de chaîne de la molécule permet ainsi de faire apparaître des tendances intéressantes, et de sélectionner une approche pour paramétrer l'équation d'état.

Étude des procédés de séparation chromatographique à lit mobile simulé (SMB)

A. Severino(1)(*), X. Canet(1), A. Vande Wouwer(2), V. Grosfils(3), M. Kinnaert(3),
G. De Weireld(1)

(1) Université de Mons - Faculté Polytechnique – Service de Thermodynamique et Physique Mathématique 31 bd Dolez – B-7000 Mons – Belgique (tél +32 65 37 42 08, [Antoni.Severino@umons.ac.be\(*\)](mailto:Antoni.Severino@umons.ac.be)) (2) Université de Mons - Faculté Polytechnique – Service d'Automatique 31 bd Dolez – B-7000 Mons – Belgique (3) Université Libre de Bruxelles Faculté des Sciences Appliquées – Service d'Automatique et d'Analyse des Systèmes 50 av. F.D. Roosevelt - CP 165/55 - B-1050 Bruxelles - Belgique

Il existe de nombreuses techniques de séparation de composés chimiques d'un mélange, mais quand les produits à séparer sont sensibles aux changements de température ou quand il faut atteindre des puretés très hautes, la séparation par adsorption est une des techniques les plus efficaces. A la base des techniques de séparation chromatographique, ce phénomène tire bénéfice des liens privilégiés pouvant se former entre le composé à isoler et une phase solide dispersée appelée adsorbant. L'inconvénient de la technique traditionnelle est son caractère discontinu. Pour remédier à ce problème et améliorer la productivité, la technique de séparation par lit mobile simulé (Simulated Moving Bed – SMB) assure la continuité du procédé par un jeu de vanne simulant la mise en contre-courant de la phase adsorbante et du mélange à séparer.

L'intérêt d'un SMB réside dans la production aisée et à plus faible coût de composés pharmaceutiques purs. En effet, la production de composés pharmaceutiques purs nécessite l'utilisation de réactifs, eux-mêmes purs, de catalyseurs très spécialisés et très coûteux alors que la production d'un mélange de deux énantiomères (isomères optiques) se fait généralement sans catalyseur et le plus souvent grâce à des réactions chimiques classiques et peu contraignantes du point de vue manipulateur. Ainsi donc, l'avènement du SMB dans le domaine de la pharmacie a rendu possible et aisé le couplage de cette technique de séparation chromatographique à la production de mélanges racémiques bien moins coûteuse et plus directe que la production directe de composés purs.

Pour modéliser le fonctionnement d'un SMB, il faut tenir compte du mouvement discret des colonnes et de l'évolution continue des profils de concentration au sein de celles-ci. Dès lors le système est décrit par un ensemble de variables d'état dépendant de l'espace et du temps, solutions d'équations aux dérivées partielles, souvent non linéaires suite aux phénomènes d'adsorption, et déduites de bilans de masse. Vu cette complexité, les procédés SMB industriels sont aujourd'hui encore « conduits » manuellement et rarement dans des conditions optimales. Le développement d'un logiciel original ainsi que l'ajout d'appareils d'analyse en ligne (HPLC, détecteurs UV, polarimètre) permettent la réalisation de mesures en temps réels afin d'optimiser les conditions opératoires en cours de production, de détecter les imperfections de la séparation et d'y remédier.

Parallèlement aux travaux de modélisation, régulation et optimisation, différents types de séparation ont été testés afin de valider la méthode de mise en œuvre. La séparation de diastéréoisomères antipaludiques sur phase silice C18 a été optimisée ; le développement de nouvelles phases chirales pour la séparation d'énantiomères a été abordé et une séparation de sucres a été réalisée pour l'industrie agro-alimentaire.

Notons finalement que les procédés SMB ont un fonctionnement complexe, régit par le choix d'un ensemble de paramètres de conception et de variables manipulées : nombre de colonnes, choix des phases adsorbantes, débits liquides dans les différentes « zones » du

procédé, période de commutation, ... La détermination de ces paramètres résulte de mesures chromatographiques réalisées sur une chaîne HPLC et permet de calculer les débits à respecter pour assurer, d'une part, une bonne séparation mais aussi une régénération suffisante du solvant et de la phase adsorbante pour ne pas perturber le processus cyclique.