

IFP Energies nouvelles, La Fondation Tuck, Les groupes de travail « Thermodynamique et Procédés », « Procédés Biologiques et Alimentaires » et « Procédés Séparatifs » de la SFGP

vous présente

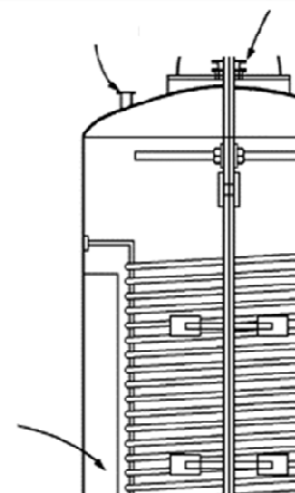
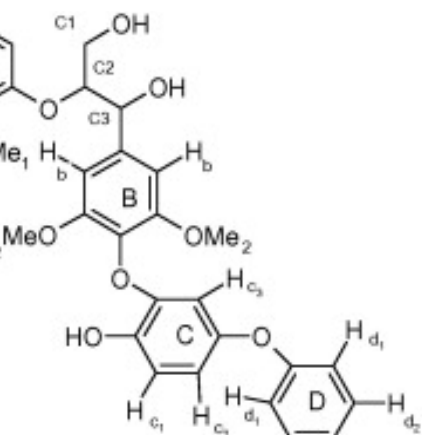
Journée thématique

La Thermodynamique et les Bioprocédés

12 décembre 2012

IFP Energies nouvelles - Rueil-Malmaison

Programme et Résumés



OBJECTIFS

La compréhension et le dimensionnement des procédés qui font appel au vivant, ou qui utilisent des matériaux provenant du vivant, nécessitent des outils spécifiques de la part du génie des procédés. L'examen des structures à différentes échelles (de l'organisme au réacteur), l'étude des phénomènes d'échanges et les besoins en séparation de composants chimiques complexes sont autant de défis qui réunissent les industriels qui y font face et les chercheurs qui contribuent aux développements de nouveaux outils et méthodologies.

Ce séminaire proposera une vision large des besoins en facilitant l'échange entre des communautés différentes. Divers aspects de la problématique seront abordés, et une table ronde finale permettra aux industriels de témoigner de leur expérience, afin d'identifier des axes de recherche et de collaboration sur le sujet.

COMITE DE PILOTAGE

- Jean-Charles de Hemptinne (IFPEN)
- Jean-Luc Simon (Ingredia)
- Pascal Dhulster (Université Lille 1)
- Olivier Baudouin (ProSim)
- Gilles Trystram (AgroParisTech)
- Chien-Bin Soo (Processium)

PROGRAMME

9:00	<i>Inscriptions/ café</i>	
9:30	Allocution d'ouverture	
9:40	Les outils thermodynamiques adaptés aux composés complexes	Jean-Charles de Hemptinne (IFPEN)
9:55	Les spécificités liés à la thermodynamique dans les bio-procédés	Jean-Luc Simon (Ingredia)
	Bioréacteurs	
10:10	L'activité en fonction de la dilution, la force ionique, la complexation : comment décrire ces phénomènes ?	Claude-Gilles Dussap (Université de Clermont-Ferrand)
10 :45	<i>Pause et session posters</i>	
11:05	Transferts en milieux complexes	Jérôme Morchain (INSA Toulouse)
11:40	Analyse moléculaire de produits issus de la biomasse lignocellulosique	Nadège Charon (IFPEN)
12 :15	<i>Déjeuner</i>	
	Bioséparation	
13:45	Outils prédictifs des propriétés physico-chimiques dans la cadre REACH	Patricia Rotureau (INERIS)
14:20	Les modèles thermodynamiques prédictifs face au défi des bioprocédés	Rafael Lugo (IFPEN)
14:55	<i>Pause café et session posters</i>	
15:25	Illustration de la démarche mise en œuvre pour la simulation de l'étape de distillation dans le domaine des eaux-de-vie	Martine Decloux (AgroParisTech)
16 :00	Amélioration de l'efficacité énergétique du séchage par l'utilisation de la Vapeur d'Eau Surchauffée (VES)	Hedi Romdhana (AgroParisTech)
16:35	Table ronde : Quels sont les outils industriels aujourd'hui ; quels sont les besoins pour demain ; quelles sont les priorités pour le développement ?	Avec les animateurs des trois GT
17:35	FIN	

RESUMES DES PRESENTATIONS

O-001	L'activité en fonction de la dilution, la force ionique, la complexation : comment décrire ces phénomènes ? <i>Claude-Gilles Dussap (Université de Clermont-Ferrand)</i>	5
O-002	Transferts en milieux complexes <i>Jérôme Morchain (INSA Toulouse)</i>	6
O-003	Analyse moléculaire de produits issus de la biomasse lignocellulosique <i>Nadège Charon (IFPEN)</i>	7
O-004	Outils prédictifs des propriétés physico-chimiques dans la cadre REACH <i>Patricia Rotureau (INERIS)</i>	8
O-005	Les modèles thermodynamiques prédictifs face au défi des bioprocédés <i>Rafael Lugo (IFPEN)</i>	9
O-006	Illustration de la démarche mise en œuvre pour la simulation de l'étape de distillation dans le domaine des eaux-de-vie <i>Martine Decloux (AgroParisTech)</i>	10

L'activité en fonction de la dilution, la force ionique, la complexation : comment décrire ces phénomènes ?

Claude-Gilles DUSSAP¹, Oumar TOURE, André LEBERT

*Institut Pascal (Axe GePEB), UMR6602, CNRS/ Université Blaise Pascal,
Polytech' Clermont-Ferrand, 24 avenue des Landais, BP 206,
63174 Aubière cedex, France*

Dans les procédés biologiques ou alimentaires, on trouve systématiquement des milieux aqueux complexes contenant des espèces dont la diversité est importante (eau, solvants organiques, solides dissous, gaz dissous, espèces ioniques, macromolécules), et la présence fréquente de plusieurs phases de nature liquide, gazeuse ou solide. La modélisation de tels procédés doit donc tenir compte de ces spécificités, ce qui passe par une adaptation des modèles de solutions existants. En effet, la complexité de ces milieux nécessite de pouvoir traiter simultanément des équilibres chimiques (dissociation, complexation, oxydoréduction,...) et des équilibres physiques (liquide-vapeur, solubilité,...). Ceci est possible si l'on dispose de données d'enthalpies libres, d'enthalpies et de capacités calorifiques fiables dans un état de référence précis (par exemple dilution infinie) et si on est capable de déterminer les grandeurs d'écart par rapport à cet état.

Le potentiel chimique ou enthalpie libre molaire de formation est donc une donnée indispensable pour déterminer les propriétés physico-chimiques des milieux alimentaires. La base de la modélisation thermodynamique repose sur la fiabilité et la cohérence du calcul du potentiel chimique des différents constituants.

$$g_i = \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} = g_i^r + RT \ln(\gamma_i x_i) \quad (1)$$

L'équation (1) montre que la connaissance du potentiel chimique d'un constituant dépend essentiellement de 2 paramètres, son enthalpie libre de formation dans l'état de référence choisi, et son coefficient d'activité qui dépend aussi de l'état de référence choisi (étant donné que la température et la composition du mélange sont connues). Le travail de modélisation thermodynamique se résume donc au calcul prédictif et/ou la collecte de données de propriétés de formation et à l'utilisation et/ou le développement de modèles prédictifs de coefficients d'activité.

On connaît le modèle COSMO-RS comme un modèle de coefficients d'activité dans des solutions organiques. Nous avons initié des travaux utiliser COSMO-RS pour prédire les propriétés de formation de certaines molécules d'intérêt. L'avantage est que cette approche est purement prédictive et qu'elle permet de prendre en compte les conformations (à partir des calculs quantiques) contrairement aux méthodes de contributions de groupe du type Joback. Ainsi, les constantes de dissociation pKa de couples acide/base sont calculées à partir des enthalpies libres de formation à dilution infinie dans l'eau. COSMO-RS a été utilisé pour prédire les pKa de plusieurs molécules d'intérêt dans les milieux biologiques et alimentaires (acides organiques, acides aminés, peptides). Les résultats obtenus sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales.

Un outil permettant de déterminer les coefficients d'activité des électrolytes dans les binaires eau-sel est en cours de développement. Il utilise une approche similaire à celle adoptée dans le modèle ULPDHS (intégré dans ProSim) et est basé sur l'extension de la méthode COSMO-RS (utilisée pour déterminer les propriétés d'équilibre de molécules neutres) à la représentation des propriétés d'équilibre des espèces chargées. A cet effet, une méthodologie de prédiction des nombres d'hydratation des cations d'intérêt (Na⁺, K⁺, Li⁺, Ca²⁺, et Mg²⁺) a été développée pour mieux prendre en compte l'hydratation des ions. Les interactions (LR) entre ions sont prises en compte par un terme de Pitzer basé sur la théorie de Debye-Hückel. Le modèle résultant dénommé « COSMO-RS-PDHS » est entièrement prédictif et ne contient aucun paramètre identifié.

En définitive, l'utilisation de COSMO-RS permet d'entrevoir une méthode presque entièrement prédictive pour déterminer les propriétés d'équilibre dans les solutions biologiques et alimentaires, avec une possibilité de tenir des effets de conformation des molécules ce qui est un atout supplémentaire.

¹ claude-gilles.dussap@polytech.univ-bpclermont.fr

Transferts en milieux complexes

Jérôme MORCHAIN

Transfert, Interface, Mélange, LISBP, INSA Toulouse

La problématique des transferts dans les milieux biologiques réactifs est un sujet vaste et complexe du fait des nombreuses interactions (ou couplages) entre les phénomènes physiques et biologiques. En effet, le mélange, l'aération et la réaction biologiques sont interdépendants et leur impact sur le procédé est susceptible d'évoluer en cours de culture. La présentation portera sur ces aspects en se focalisant sur différentes échelles et outils d'investigation expérimentaux et numériques. Dans un premier temps, la caractérisation expérimentale du transfert d'oxygène dans des fluides modèles mimant la rhéologie des suspensions biologiques sera présentée. On montrera comment ces travaux aboutissent à des corrélations utiles pour le dimensionnement et le suivi en ligne de culture de champignons filamenteux [1-3]. Au-delà de cette caractérisation globale, la revue de la littérature montre une sensibilité des microorganismes au niveau de concentration en substrats et aux variations temporelles [4-5]. Dès lors se posent plusieurs nouvelles questions telles que la quantification des gradients de concentration rencontrés et l'effet de ces fluctuations sur la réactivité biologique⁶. Nous montrerons que le transfert de matière entre le liquide et la cellule sous-tend ces deux questions. Dans le cadre de la modélisation de ce transfert on suppose d'ordinaire que le liquide est homogène en concentration, que la loi d'assimilation (basée sur la concentration) est indépendante des conditions de mélange et que la population biologique est adaptée à son environnement. Cette situation constitue ce que l'on peut désigner comme des conditions d'équilibre. Au travers de résultats issus de simulations numériques à différentes échelles, ces hypothèses et les conséquences de l'écart à l'équilibre seront discutées [7-8].

Références :

- [1] Gabelle J-C, Jourdièr E, Licht RB, et al. *Chem. Eng. Sci.* 2012;75(0):408–417.
- [2] Gabelle J-C, Augier F, Carvalho A, Rousset R, Morchain J. *Can. J. Chem. Eng.* 2011;89(5):1139–1153.
- [3] Gabelle, Jean-Christophe. Analyse locale et globale de l'hydrodynamique et du transfert de matière dans des fluides à rhéologie complexe caractéristiques des milieux de fermentation. *Thèse INSA Toulouse*, 2012.
- [4] Lin YH, Neubauer P. *J. Biotechnol.* 2000;79(1):27–37.
- [5] Garcia JR, Cha HJ, Rao G, Marten MR, Bentley WE. *Microb. Cell Fact.* 2009;8.
- [6] Morchain J, Gabelle J-C, Cockx A. *AIChE J.* 2012.
- [7] Linkès M, Martins Afonso M, Fede P, Morchain J, Schmitz P. *Chem. Eng. Sci.* 2012;81(0):8–19.
- [8] Linkès, Marion. Simulation numérique et modélisation de l'assimilation de substrat par des microorganismes dans un écoulement turbulent. *Thèse INSA Toulouse*, 2012.

Analyse moléculaire de produits issus de la biomasse lignocellulosique

Nadège CHARON

IFP Energies Nouvelles, Rueil-Malmaison, France

Pour lutter contre l'effet de serre responsable du changement climatique et limiter la dépendance du secteur des transports au pétrole, IFP Energies nouvelles travaille sur la production de biocarburants, d'intermédiaires chimiques et d'énergie à partir de la transformation de la biomasse. Différentes voies de conversion de la biomasse lignocellulosique sont ainsi actuellement investiguées pour valoriser cette ressource renouvelable. La voie dite biochimique nécessite un traitement préalable de la biomasse avant de valoriser les polysaccharides par hydrolyse enzymatique et fermentation alcoolique pour la production d'éthanol de seconde génération. Les procédés de prétraitement et de conversion de la biomasse génèrent des produits dont une caractérisation analytique poussée est sans cesse recherchée. L'enjeu de cette description moléculaire est de pouvoir évaluer la performance des prétraitements mis en œuvre (bilans matière et sélectivité du fractionnement), d'identifier les molécules d'intérêt mais également d'analyser les espèces potentiellement inhibitrices des étapes de transformation de la biomasse. La problématique analytique est également une thématique clef au cœur des voies de conversion thermochimique de la biomasse (pyrolyse rapide, transformation en milieu hydrothermal,...). Pour accéder à une meilleure compréhension de la composition chimique de ces différentes matrices oxygénées, de nouvelles approches analytiques de pointe, basées sur des techniques séparatives et spectroscopiques (GCxGC, LCxLC, FT-ICR/MS,...), font l'objet de travaux de la part de IFP Energies nouvelles depuis plusieurs années. Cette présentation se propose de balayer de manière très synthétique les avancées techniques mises en œuvre pour permettre une description moléculaire de produits issus de la transformation de la biomasse

Outils prédictifs des propriétés physico-chimiques dans le cadre REACH

Patricia ROTUREAU

INERIS, Direction des Risques Accidentels

Le nouveau règlement Européen REACH concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'étiquetage des substances chimiques nécessite, d'ici à 2018, l'évaluation des propriétés toxicologiques, écotoxicologiques mais également physico-chimiques d'un grand nombre de substances afin de permettre leur utilisation. Prenant en compte le nombre de substances et de propriétés, le temps, le coût et la faisabilité au niveau R&D, la détermination expérimentale de toutes les données requises n'est pas réaliste. Aussi, le développement de méthodes prédictives alternatives pour l'évaluation des propriétés des substances est recommandé dans le cadre de REACH.

Les relations quantitatives structure-propriété (QSPR), déjà utilisées de manière extensive en biologie et toxicologie, sont de plus en plus largement développées aussi pour prédire les propriétés physico-chimiques [1]. Depuis quelques années, l'INERIS en collaboration avec Chimie ParisTech, développe des modèles QSPR pour la prédiction des propriétés physico-chimiques dangereuses (explosibilité, inflammabilité) telles que la chaleur de décomposition [2] ou la sensibilité à l'impact [3] de composés nitrés, à l'aide d'une approche combinant la méthodologie QSPR avec des descripteurs issus de calculs de chimie quantique.

Ces travaux ont donné lieu au projet ANR PREDIMOL (PREDIction des propriétés physico-chimiques des produits par modélisation MOLéculaire, 2010-2013) [4], coordonné par l'INERIS associé à différents partenaires publiques et privés. Il a pour but de démontrer que la modélisation moléculaire représente une alternative fiable et rapide à l'expérimentation afin de prédire les propriétés physico-chimiques requises par REACH (Annexes VII et IX) des composés ciblés (peroxydes organiques et amines) et utiles à l'industrie dans des démarches de screening de propriétés.

La présentation porte en particulier sur les modèles QSPR qui ont été développés en suivant les principes de validation mis en place par l'OCDE pour faciliter leur usage dans un cadre réglementaire tel que REACH [5].

Références :

- [1] Dearden J. et al, accepté à *SAR and QSAR in Environmental Research*.
- [2] Fayet G. et al. *J. Mol. Model.*, 2011, Vol.17, 2443-2453
- [3] Prana V. et al., *J. Hazard. Mater.*, 2012, Vol.235-236, 169-177
- [4] <http://www.ineris.fr/predimol/>
- [5] OCDE Principles for the Validation, for Regulatory Purposes, of (Quantitative) Structure-Activity Relationship Models, Paris, 2009

Les modèles thermodynamiques prédictifs face au défi des bioprocédés

Rafael LUGO

IFP Energies Nouvelles, Rueil-Malmaison, France

Le génie chimique et le génie pétrolier constituent d'excellents exemples du succès de la thermodynamique des équilibres de phase basée sur les états correspondants corrigés par des paramètres supplémentaires ou bien par la prise en compte des non idéalités de la phase liquide (modèles d'activité). Le développement des modèles thermodynamiques dans ces domaines a atteint aujourd'hui une maturité certaine et, grâce aux méthodes de paramétrage prédictives disponibles, on est à même de décrire le comportement thermodynamique de nombreux mélanges complexes. Enfin, la disponibilité de bon nombre d'approches, généralement empiriques, permettant de faire le lien entre les mesures analytiques (analyses compositionnelles, distillation, ...) et les paramètres des modèles, rend aujourd'hui possible la caractérisation de charges pétrolières complexes.

Aujourd'hui, les bioprocédés constituent un nouveau défi pour la thermodynamique des équilibres car tout le formalisme et toute l'expérience acquise sur les mélanges d'hydrocarbures sont à reconsidérer. La présence de molécules multifonctionnelles complexes avec des interactions de type polaire ou associatif rend les outils mentionnés précédemment obsolètes. Des outils ayant des bases physiques plus fortes semblent prometteurs pour répondre à ce défi. Dans cette présentation, nous insisterons en particulier sur la famille des équations SAFT (Statistical Associating Fluid Theory). Ces équations tiennent compte de chaque type d'interaction moléculaire, et nous montrerons qu'elles sont tout à fait adaptées à la problématique des bioprocédés. On abordera également les approches COSMO, permettant de faire le lien entre le calcul ab initio et le comportement macroscopique et constituant de ce fait de vrais outils prédictifs. Nous présenterons enfin quelques exemples issus de la littérature où les modèles thermodynamiques prédictifs sont appliqués à des problématiques du domaine des bioprocédés.

Illustration de la démarche mise en œuvre pour la simulation de l'étape de distillation dans le domaine des eaux-de-vie

Martine ESTEBAN-DECLoux²

AgroParisTech, UMR 1145, Ingénierie Procédés Aliments, 1, av des Olympiades, 91300 Massy

La distillation est une étape majeure dans la production des eaux-de-vie. Bien qu'il s'agisse d'une opération connue depuis l'antiquité et pratiquée aussi bien à l'échelle artisanale qu'à l'échelle industrielle, la connaissance est le plus souvent basée sur des lois très empiriques. Un des points clef de la qualité des eaux-de-vie est la composition en composés volatils d'arôme. Pour mieux comprendre leur comportement durant la distillation de nombreuses études expérimentales ont été réalisées. Une autre approche plus récente dans le domaine des eaux-de-vie est l'utilisation de la simulation de l'étape de distillation. Nous présentons ici la démarche mise en œuvre pour la simulation d'une unité de production d'alcool surfin à partir d'alcool brut ainsi que la production d'une fraction aromatique à partir de macérats d'écorces d'oranges.

Dans chacun des cas, le travail a démarré par l'établissement du schéma précis de production, la vérification des capteurs et la réalisation des bilans de matière (éthanol et composés d'arôme). L'étape suivante a consisté à rechercher les données d'équilibre soit dans la littérature soit par mesures expérimentales. Ces données ont permis de sélectionner les modèles thermodynamiques. Les modules de distillation ont ensuite été programmés avec les logiciels développés par ProSim (ProSimPlus et BatchColumn). Les données expérimentales acquises sur les flux et leur composition en éthanol lors de la première étape ont permis d'ajuster les efficacités de plateaux. La simulation avec l'ensemble des composés volatils sélectionnés a pu ensuite être mise en œuvre.

Dans le cas de la production d'alcool surfin, la première étape (vérification schéma et établissement bilans cohérents) a déjà permis de corriger des dysfonctionnements. Puis la visualisation des profils de concentration des composés d'arôme a montré la nécessité de modifier certains circuits. Enfin, la programmation de modules d'optimisation a permis d'indiquer la modification des paramètres à apporter afin d'améliorer le rendement global tout en respectant les critères de qualité. Cette démarche réalisée dans le cadre d'une thèse Cifre conduite en collaboration avec l'ENSIACET et ProSim, a permis de réduire de moitié la perte en éthanol dans les tirages nécessaires pour entraîner les composés volatils. De plus, la société a pu vérifier l'intérêt de ces outils de simulation et le recrutement du doctorant en son sein lui a permis de garder le savoir-faire.

Dans le cas de la production du parfum d'écorces d'orange, la même démarche a été suivie. Cela a permis d'aboutir à une meilleure compréhension du processus de distillation discontinu utilisé. L'étude a été conduite en collaboration avec l'UMR GMIPA, l'ENSIACET et ProSim dans le cadre d'une thèse Cifre.

² martine.esteban-decloux@agroparistech.fr

RESUMES DES POSTERS

P-001	Isothermal vapour pressures of 2-Methylpyrazine with cyclohexane and heptanes <i>Hamama Ben-Makhlouf-Hakema, Ahmed Ait-Kaci, Jacques Jose</i>	12
P-002	Développement de modèles QSPR pour la prédiction de propriétés physico-chimiques dans le projet PREDIMOL <i>V. Prana, P. Rotureau, G. Fayet, C. Adamo</i>	13
P-003	Pervaporative dehydration of bioethanol using silica and PVA membranes: analysis of permeation performances and effect of volatile organic impurities <i>Marwen Moussa, Violaine Athes, Yohann Imbert, Isabelle Souchon, Olivier Vitrac, Maurice Oltheten, Marie-Laure Lameloise</i>	14
P-004	Exergy Analysis within Process Simulation Software to Enhance Process Energy Management <i>P. Baudet, O. Baudouin, S. Déchelotte, P. Floquet, S. Gourmelon, X. Joulia, R. Thery-Hetreux, B. Wincure, F. Courtois, A. Moreau</i>	15
P-005	Evaluation of the GC-PPC-SAFT Equation of State for VLE and LLE Predictions of Biomass Fluids <i>B. Nguyen-Thanh, B. Creton, J-C. de Hemptinne, G. Kontogeorgis</i>	16

Isothermal vapour pressures of 2-Methylpyrazine with cyclohexane and heptane

Hamama BEN-MAKHLOUF-HAKEMA^a, Ahmed AIT-KACT^a, Jacques JOSE^b

^a *Laboratoire de thermodynamique des mélanges organiques, Faculté de chimie, USTHB, BP, 32 El-Alia 16111 Bab Ezzouar, Algeria*

^b *Laboratoire de chimie analytique I, Université Claude Bernard (Lyon I), 43 Boulevard du 11 novembre 1918, Bât Raulin/2, 69622 Villeurbanne Cedex, France*

Studies on phase equilibria and excess molar properties (V^E , H^E , η^E ...) of liquid mixtures are of considerable importance for the design of separation processes and theoretical understanding the nature of molecular behavior. The vapour pressures of liquid 2-Methylpyrazine with cyclohexane and heptane mixtures were measured by a static method in the range of 283.15–353.15 K. The pure components vapour pressures data and those of the mixtures were correlated with the Antoine equation.

2-Methyl pyrazine (2MP) has several commercial applications, especially as a pharmaceutical intermediate compound for anti tuberculosis. However, during the synthesis of 2MP, a separation problem has to be solved, since the nitric compound (2MP) and water show azeotropic behavior. Usually, 2MP has been purified from aqueous product by distillation with NaOH as entrainer, however, this process has some environmental and corrosion problems. If suitable solvents can be found, it can probably be more economically and environmental friendly separated by azeotropic or extractive distillation from the aqueous solution. For the selection of appropriate entrainers and for designing these separation processes properly, the phase behavior and thermodynamic properties of mixtures containing 2MP have to be known.

Développement de modèles QSPR pour la prédiction de propriétés physico-chimiques dans le projet PREDIMOL

V. PRANA^{a,b}, P. ROTUREAU^a, G. FAYET^a, C. ADAMO^b

^a *INERIS, Parc Technologique Alata, BP2, 60550 Verneuil-en-Halatte, France*

^b *Laboratoire d'Electrochimie, Chimie des Interfaces et Modélisation pour l'Energie, CNRS UMR-7575, Chimie ParisTech, 11 rue P. et M. Curie, 75231 Paris, France*

Le règlement REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) nécessite l'évaluation, d'ici à 2018 des propriétés physico-chimiques, toxicologiques et écotoxicologiques des substances chimiques produites ou importées en Europe à plus d'une tonne par an afin de permettre leur utilisation et leur mise sur le marché. En raison d'un grand nombre de substances et de propriétés à caractériser, le développement de méthodes prédictives alternatives à l'expérimentation pour l'évaluation des propriétés des substances chimiques est recommandé par REACH.

Le projet ANR PREDIMOL [1] (PREDIction des propriétés physico-chimiques des produits par modélisation MOLéculaire) qui a débuté en novembre 2010 pour une durée de 3 ans vise la mise en place de modèles pour la prédiction des propriétés physico-chimiques requises dans REACH pour les peroxydes organiques et les amines. Des modèles QSPR ont été développés pour les peroxydes organiques, en suivant les 5 principes de validation pour un usage réglementaire [2] mis en place par l'OCDE, à partir des données obtenues dans le cadre du projet pour les propriétés suivantes : chaleur de décomposition, température de début de décomposition, densité et point d'éclair.

Références :

- [1] www.ineris.fr/predimol/.
- [2] Organisation de coopération et de développement économiques (OCDE) Principles for the Validation, for Regulatory Purposes, of (Quantitative) Structure-Activity Relationship Models; Paris, 2009

Pervaporative dehydration of bioethanol using silica and PVA membranes: analysis of permeation performances and effect of volatile organic impurities

Marwen MOUSSA^a, Violaine ATHES^a, Yohann IMBERT^a, Isabelle SOUCHON^a, Olivier VITRAC^b, Maurice OLTHETEN^b, Marie-Laure LAMELOISE^b

^a *UMR GMPA, INRA-AgroParisTech, 78850, Thiverval Grignon, France.*

^b *UMR GENIAL, INRA-AgroParisTech, 91744, Massy, France.*

Hydrophilic membrane pervaporation is largely described as a promising alternative to molecular sieves and azeotropic distillation, the ordinary techniques for ethanol dehydration. Extensive research works have been focused on optimization of membrane material and operation parameters to maximize permeation flux and water selectivity. However, most of these works did not analyze systematically the contribution of membrane permeability and driving force due to thermodynamic equilibrium. Moreover, most of studies were performed using binary water-ethanol mixture that has undergone several distillations to remove volatile organic compounds (VOCs) impurities. Ethanol obtained from agricultural residues and lignocellulosic biomass contains high amount of impurities, mainly (VOCs). For example, the fermentation of grape marc produces bioethanol that contains up to 30000 ppm of methanol and some aldehydes and esters in smaller quantities, which can modify the perm-selectivity of membranes. Little is known about the performance of pervaporation membranes in contact with complex mixtures, i.e. containing VOCs.

This work aimed to study the performance of silica and Poly (vinyl-alcohol) membranes used for the dehydration of bioethanol, with a closer look on mass transfer coefficient variation as a function of feed temperature, permeate pressure and water content in the feed. In the case of the PVA membrane, a special focus was made on the effect of methanol, selected as a first model VOC.

Exergy Analysis within Process Simulation Software to Enhance Process Energy Management

P. BAUDET^a, O. BAUDOIN^a, S. DÉCHELOTTE^a, P. FLOQUET^{c,d}, S. GOURMELON^{c,d}, X. JOULIA^{c,d}, R. THERY-HETREUX^{c,d}, B. WINCURE^b, F. COURTOIS^e, A. MOREAU^f

^a ProSim SA, Immeuble Stratège A, 51 rue Ampère, F-31670 LABEGE, France.

^b ProSim, Inc., Science Center, 3711 Market Street, 8th Floor, Philadelphia, PA 19104, USA.

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

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

^e UMR 1145, AgroParisTech-INRA-CNAM; 1 rue des Olympiades, F-91300 Massy.

^f Veolia Environnement Recherche Innovation; 291 Avenue Dreyfous Ducas – 78520 Limay, France.

Industrial sectors account for one third of global energy consumption. A common feature of industrial processes is reliance on fossil fuels as the primary source of energy and a large part of the energy consumption is spent on production of utilities (electricity, steam at various pressure levels, hot/cold water, hot flue gas...). As this reliance on fossil fuels has huge negative impacts on the environment, the scientific world makes a significant effort to find alternative sources of energy. However, even by the most optimistic assessments, these alternatives are long-term solutions and many projections show that in the near future, fossil fuels will remain as primary sources of energy.

Among the approaches existing to tackle this challenge, exergy analysis has been shown by Kotas [1] to be a useful tool as it exploits the concept of energy quality to quantify the portion of energy that can be practically recovered. Unfortunately, contrary to enthalpy, this concept is rather difficult to handle and this physical quantity is rarely implemented in flowsheeting process simulators. To make exergy analysis more understandable and to demonstrate its value for the analysis of the energy efficiency of the process and its utilities, a fully-automated exergy analysis tool integrated in a process simulator, ProSimPlus[®] [2], [3], has been developed. Starting from basic exergy concepts, the exergy calculation methodologies for material, heat and work streams as well as their implementation aspects in ProSimPlus[®] will be presented. To provide the essential elements for exergy analysis, exergy balance and the most commonly used exergy efficiencies will also be presented.

References :

- [1] Kotas T. J., “The exergy method of thermal plant analysis”. Butterworths (1985)
- [2] www.prosim.net
- [3] Ghannadzadeh A.; Thery-Hetreux R.; Baudouin O.; Baudet P.; Floquet P.; Joulia X., “General methodology for exergy balance in ProSimPlus[®] process simulator”, Energy (2012)

Evaluation of the GC-PPC-SAFT Equation of State for VLE and LLE Predictions of Biomass Fluids

B. NGUYEN-THANH^a, B. CRETON^a, J-C. DE HEMPTINNE^a, G. KONTOGEOORGIS^b

^a IFP Energies Nouvelles, 1-4 avenue de Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison, France.

^b CERE, Department of Chemical and Biochemical Engineering, Technical University of Denmark, DK-2800, Lyngby, Denmark.

The Group Contribution Polar Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory (GC-PPC-SAFT) equation of state (EoS) was developed on the basis of combining a group contribution method [1] and the Polar PC-SAFT EoS [2]. It has been extended recently for calculating water solubilities [3].

This EoS is evaluated here on a data base of 277 molecules which are representatives of both hydrocarbons and oxygenated hydrocarbons. Many properties are then calculated and compared to the experimental data which were collected from DIPPR [4] and DETHERM [5]. The pure component vapour pressure and saturated liquid volume are well represented with mean average deviations (AAD) of 13.6 and 2.8% respectively. The VLE calculations (Henry constant) of binary mixtures containing molecule of interest and a gas (H₂, CH₄ or N₂) give encouraging results with the AADs of 24.8, 12.3, 22.6 % for H₂, CH₄ and N₂ respectively. Evaluations on some binary mixtures with water [5] were also performed (infinite dilution activity coefficients in water with AAD of 31.6%, aqueous solubility with AAD of 30.3%, both on the log scale). The octanol/water partition coefficient (Fig. 1) are also encouraging. All results are obtained in a purely predictive mode.

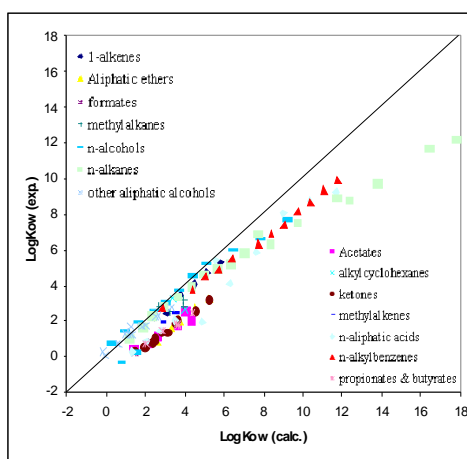


Fig 1: Comparison of experimental data vs. data calculated by GC-PPC-SAFT

References :

- [1] Tamouza S., PhD thesis, 2004, Université Paris 13, France
- [2] Nguyen-Huynh D., PhD thesis, 2008, Université Paris Nord, France
- [3] Nguyen-Huynh D. et al., Ind. Chem. Res. 2011, 50, 7467 – 7483
- [4] DIPPR, Thermophysical Properties Database, 2010
- [5] DETHERM. Thermophysical properties of pure substances and mixtures, 2010.

Colloque SFGP – La thermodynamique et les Bioprocédés

12 décembre 2012 – Rueil-Malmaison

Notes

LISTE DES INSCRITS

Colloque SFGP – La thermodynamique et les Bioprocédés

12 décembre 2012 – Rueil-Malmaison

Civilité	Prénom	Nom	Société	Email
M	Laurent	ADRAGNA	Processium	adragna@processium.com
M	Olivier	BAUDOIN	PROSIM SA	olivier.baudouin@prosim.fr
M	Fadhel	BEN CHAABANE	IFP Energies Nouvelles	
M	Joseph	BOUDRANT	LRGP - CNRS	joseph.boudrant@ensaia.inpl-nancy.fr
M	Patrick	BOURSEAU	GEPEA - UMR CNRS 6144	patrick.bourseau@univ-ubs.fr
M	Olivier	CARNNOT	ARD	baronm@a-r-d.fr
M	Pierre	CEZAC	Laboratoire de Thermique, Énergétique et Procédés (LaTEP - EA 1932, UPPA)	pierre.cezac@univ-pau.fr
Mme	Nadège	CHARON	IFP Energies Nouvelles	nadege.charon@ifpen.fr
M	Elias	CHBEIR	SNC LAVALIN	elias.chbein@snclavalin.com
M	Christophe	COQUELET	Mines ParisTech - CEP/TEP	christophe.coquelet@mines-paristech.fr
Mme	Christelle	CRAMPON	M2P2 UMR CNRS 7340 Aix Marseille Université	christelle.crampon@univ-amu.fr
Dr	Gabriel	CREHAN	PSA Peugeot Citroën	gabriel.crehan@mps.com
M	Jean-Pierre	DAL PONT	SFGP	del.gen@sfgp.asso.fr
M	Jean-Charles	DE HEMPTINNE	IFP Energies Nouvelles	j-charles.de-hemptinne@ifpen.fr
M	Jakob	de SWAAN ARONS	Delft University of Technology	jakobdeswaanarons@yahoo.fr
Mme	Martine	DECLoux	AgroParisTech	martine.decloux@agroparistech.fr
M	Arnaud	DEL RUE	TOTAL	arnaud.delrue@total.com
M	Pascal	DHULSTER	Laboratoire ProBioGem	
M	Luis	DIAZ	LHOIST SA	luis.diaz@lhoist.com
M	Moussa	DICKO	Université Paris 13 - LSPM - CNRS	moussa.dicko@lspm.cnrs.fr
M	Claude-Gilles	DUSSAP	Université de Clermont-Ferrand	
M	Jérôme	GOMAR	L'Oréal	jgomar@ed.loreal.com
Mme	Nathalie	GUILBERT	Ecole de Biologie Industrielle	n.guilbert@ebi-edu.com
M	Jean-Noël	JAUBERT	LRGP	jean-noel.jaubert@ensic.inpl-nancy.fr

Colloque SFGP – La thermodynamique et les Bioprocédés

12 décembre 2012 – Rueil-Malmaison

Mme	Corine	LACOUR	INSA	corine.lacour@coria.fr
Mme	Charlène	LAMBERT	AgroParisTech	charlene.lambert@agroparistech.fr
M	Geoffrey	LARONZE	SANOFI Chimie	geoffrey.laronze@sanofi.com
M	Sébastien	LEVENEUR	LSPC - INSA de Rouen	sebastien.leveueur@insa-rouen.fr
M	Rafael	LUGO	IFP Energies Nouvelles	
M	Patrice	MEHEUX	SFGP	patrice.meheux@wanadoo.fr
M	Jean-François	MICHEL	SANOFI Chimie	jean-francois.michel@sanofi.com
M	Frédéric	MONOT	IFP Energies Nouvelles	frederic.monot@ifpen.fr
M	Jérôme	MORCHAIN	INSA Toulouse	
M	Pascal	MOUGIN	IFP Energies Nouvelles	pascal.mougin@ifpen.fr
Mme	Priscilla	MOUKOURI	PSA Peugeot Citroën	priscilla.moukouri@mpsa.com
	Marwen	MOUSSA	INRA - AgroParistech	marwen.moussa@grignan.inra.fr
M	François	NICOL	VEOLIA Environnement Recherche & Innovation	francois.nicol@veolia.com
M	François	PARMENTIER	RSI	francois.parmentier@simulationrsi.com
M	Maxime	PONTIE	GEPEA	maxime.pontie@univ-angers.fr
Mme	Vinca	PRANA	INERIS	vinca.prana@ineris.fr
M	Romain	PRIVAT	LRGP	romain.privat@univ-lorraine.fr
M	Hedi	ROMDHANA	AgroParisTech	hedi.romdhana@agroparistech.fr
Mme	Patricia	ROTUREAU	INERIS	
Mme	Hélène	ROUX DE BALMANN	CNRS - LGC	roux@chimie.ups-tlse.fr
Mme	Raphaëlle	SAVOIRE	ESCOM - UTC	r.savoire@escom.fr
M	Jean-Luc	SIMON	INGREDIA	jl.simon@ingredia.com
M	Jean-Marc	SIMON	Université de Bourgogne	jean-marc.simon@u-bourgogne.fr
M	Chien-Bin	SOO	Processium	soo@processium.com
Mme	Audrey	SORIC	Laboratoire M2P2 - Centrale Marseille	audrey.soric@centrale-marseille.fr
M	Paolo	STRINGARI	Mines ParisTech - CEP/TEP	paolo.stringari@mines-paristech.fr

Colloque SFGP – La thermodynamique et les Bioprocédés

12 décembre 2012 – Rueil-Malmaison

M	Jean	TAYEB	INRA - UMR FARE	jean.tayeb@reims.inra.fr
M	Jean-François	TROTZIER	SANOFI Chimie	jean-francois.trotzier@sanofi.com
M	Albert	TRUYOL	IESF	altruyol@club-internet.fr
M	Franck	VALENCHON	SANOFI	franck.valenchon@sanofi.com