

Habilitation à Diriger les recherches

Présentée

A L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

Ecole doctorale : Science des Procédés
Spécialité : Génie des Procédés et de l'Environnement

Par **Vincent GERBAUD**
Chargé de recherche

**APPORT DE LA SIMULATION MOLECULAIRE DANS LA CONCEPTION INTEGREE DE PRODUITS ET
DE PROCEDES ASSISTEE PAR ORDINATEUR**

**Laboratoire de Génie Chimique
UMR CNRS 5503
Directeur : Joël BERTRAND**

Soutenance le 17 décembre 2003 devant le jury composé de :

M.	Prof. Peter LANG, BUTE	Rapporteur
M.	Dr. Philippe UNGERER, IFP	Rapporteur
M.	Prof. Xavier JOULIA, INPT-LGC	Membre
Mme.	Dr. Béatrice BISCANS, LGC	Membre
M.	Prof. Michel SARDIN, ENSIC-LSGC	Membre



Résumé
de l'Habilitation à Diriger les Recherches
Vincent Gerbaud

Apport de la simulation moléculaire dans la conception intégrée de produits et de procédés assistée par ordinateur

La conception intégrée de produits et de procédés assisté par ordinateur est une évidence dans le contexte actuel où l'on cherche à maîtriser les propriétés finales des produits. Pour cela, le Génie des procédés emploie une démarche multi échelle procédé <> opération unitaire <> interface <> molécule en cherchant à comprendre le fonctionnement des procédés à des échelles de plus en plus fines puis en intégrant les connaissances alors acquises dans des modèles de plus en plus détaillés. Dans cette démarche, les outils de modélisation doivent être pleinement utilisés au côté des outils expérimentaux et la maîtrise des données physico-chimique est cruciale mais complexe car les données sont parfois imprécises et trop souvent manquantes. La simulation moléculaire basée sur la thermodynamique statistique propose des solutions intéressantes puisqu'il s'agit en quelque sorte d'une technique d'expérimentation numérique, d'une « troisième voie d'exploration du réel » entre l'expérimentation et la modélisation habituelle. D'outil d'obtention de données physico-chimiques précises, elle doit devenir un outil de découverte et d'étude à part entière des phénomènes énergétiques pour revisiter d'ancien ou élaborer de nouveaux modèles et théories.

Date : 17 décembre 2003

Lieu de soutenance : salle St Sernin du Laboratoire de Génie Chimique 5 rue Paulin Talabot, Toulouse

PREAMBULE

Le manuscrit est constitué de trois parties :

- La partie A présente une synthèse de mes activités de recherche, d'encadrement et d'autres activités ainsi que la liste exhaustive de ma production scientifique
- La partie B présente deux aspects prédominants des recherches que j'encadre : la distillation comme illustration de l'approche « procédés » et les outils de simulation moléculaire pour l'approche « produits ». Non exhaustifs, ils sont conçus comme la première ébauche d'un support pédagogique, une introduction à ces domaines, comme une invitation à satisfaire sa curiosité.
- Les résultats des recherches que j'encadre sont indiqués par un caractère ☞ en début de paragraphe. Ils sont introduits de façon non exhaustive, sauf pour ceux qui n'ont pas été encore publiés (c'est le cas du « gros » projet ADEME - REGSOL). Les autres sont présentés plus succinctement et font références à des articles placés en fin du manuscrit.
- La partie C présente une sélection de contributions scientifiques au fil de mes activités de recherche.

SOMMAIRE GENERAL

Partie A – RAPPORT D’ACTIVITES

I - CURRICULUM VITAE	1
A - Activité professionnelle	1
B - Formation	1
II - TRAVAUX ET OBJECTIFS	2
A - Tableau synoptique d’activité	2
B - Activités de recherche	3
1 - Contexte et description générale.....	3
2 - Conception intégrée de produits et de procédés assistée par ordinateur – CP ² AO	7
a Définition et principes généraux.....	7
b Modélisation moléculaire en CP ² AO	8
c Organisation des activités de recherche	9
3 - Approche « Procédés »	12
a Procédés de distillation	12
b Procédés de mise en forme des solides	15
4 - Approche « Produits »	16
a Prédiction des équilibres multiphasique par simulation moléculaire.....	17
b Formulation inverse.....	18
c Système d’aide à la sélection de tiers corps et de procédés de distillation discontinue pour la séparation de mélanges azéotropiques	19
d Mise en forme des solides.....	20
III - AUTRES ACTIVITES	21
A - Activités d’encadrement, d’animation et d’administration de la recherche	21
1 - Co-encadrement de thèse	21
2 - Encadrement de stages recherche.....	22
3 - Animation : responsabilités au sein de PROGEP, association pour la promotion du Génie des Procédés	22
B - Activités d’enseignement et de diffusion	23
1 - Diffusion : conception de systèmes d’information / WEB	23
2 - Enseignement.....	23
C - Actions de valorisation	25
1 - Contrats – conventions industrielles de recherche.....	25
2 - Implication directe dans des collaborations internationales	26
3 - Organisation de manifestations scientifiques	27

4 - Transfert de technologie	27
IV - PRODUCTION SCIENTIFIQUE	28
I - Revues à comité de lecture.....	29
II - Conférences invitées dans des congrès	31
III - Proceedings à comité de lecture.....	32
IV - Brevets	34
V - Publication dans des revues sans comité de lecture	34
VI - Communication a des congrès, symposium	34
VII - Séminaires, Workshop	35
VIII - Chapitres dans les ouvrages	35
IX - Livres et ouvrages	35
X - Logiciels.....	35
XI - Autres.....	36
V - CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES DE RECHERCHE.....	40

Partie B –ACTIVITES DE RECHERCHE

VI - APPROCHE « PROCEDES » : OUTILS CONCEPTUELS POUR LA DISTILLATION.....	43
I - Principe de la distillation.....	43
II - Equilibre Liquide - Vapeur	46
III - Azéotropie.....	47
☞ Prédiction de la déviation de la loi de Raoult en fonction des interactions intermoléculaires (projet ADEME-Prosim, 2002).....	50
IV - Volatilité relative	52
☞ Détermination d'un point azéotrope dans un mélange binaire (projet ADEME-Prosim, 2002).....	53
☞ Détermination des mélanges zéotropiques binaires difficiles à séparer (projet ADEME-Prosim, 2002).....	53
V - Réseau de courbes de résidu	55
1 - Définition et utilité	55
2 - Classification des diagrammes ternaires.....	57
3 - Mise en œuvre pratique.....	58
☞ Détermination de la composition et de la stabilité des points singuliers des diagrammes ternaires (projet ADEME-Prosim, 2002).....	58
VI - Détermination des coupes de distillation discontinue	62
1 - Modélisation mathématique d'une colonne de distillation discontinue et trajectoire du bouilleur	62
2 - Cas i : pas de frontière de distillation.....	63
3 - Cas ii : frontière de distillation rectiligne	64

4 -	Cas iii : frontière de distillation courbe.....	65
VII -	Configurations de colonnes	66
↻	Nouvelles configurations et nouveaux modes opératoires en distillation discontinue (thèse d'Ivonne Rodriguez-Donis, collaborations CNRS – Cuba, Collaboration PAI Balaton – Hongrie).....	66
1 -	Distillation discontinue – Configuration rectification	69
↻	Distillation discontinue hétérogène (thèse d'Ivonne Rodriguez-Donis).....	70
2 -	Distillation discontinue – Configuration stripper	74
□	Distillation discontinue dans un stripper (thèse d'Ivonne Rodriguez-Donis).....	74
3 -	Distillation discontinue – Configuration bac intermédiaire.....	77
↻	Distillation discontinue hétérogène avec un bac intermédiaire (collaboration France – Cuba avec Ivonne Rodriguez-Donis)	78
4 -	Distillation discontinue – Configuration rectification extractive.....	82
↻	Distillation discontinue hétérogène extractive (collaboration France – Cuba avec Ivonne Rodriguez-Donis)	83
VIII -	Règles de sélection des entraîneurs	85
1 -	Règles qualitatives.....	85
↻	Règles de sélection des entraîneurs homogènes et hétérogènes pour la distillation discontinue (Projet ADEME – Prosim).....	85
2 -	Règles quantitatives	86
↻	Critères physico-chimiques quantitatifs de sélection des entraîneurs (collaboration France – Cuba avec Ivonne Rodriguez-Donis)	86
3 -	Mise en oeuvre	87
↻	Système d'aide au choix d'un entraîneur et d'un procédé de distillation discontinue pour la séparation de mélanges binaires (Projet ADEME – Prosim)	87
IX -	Séquences de colonne	100
↻	Séquences de colonnes de distillation discontinue (Projet ADEME – Prosim)	100
1 -	Description d'une séquence	100
2 -	Liste des transitions	101
3 -	Mise en oeuvre des séquences de colonnes : programme de simulation et d'optimisation des séquences	105
X -	Distillation continue : analyse infini / infini.....	107
↻	Etude d'une installation industrielle de distillation azéotropique continue hétérogène (contrat ELF ATOCHEM, 1998 – 1999)	109
XI -	Analyse locale de stabilité des colonnes de distillation continue.....	111
XII -	Modèle dynamique multiphasique pour la simulation de procédés de distillation non réactifs.....	111
↻	Modèle dynamique d'un flash multiphasique : le modèle de flash positif	115
XIII -	Conclusions sur la distillation : contributions et perspectives	121

XIV - Bibliographie	122
VII - APPROCHE « PRODUITS » : LA SIMULATION MOLECULAIRE EN GENIE DES PROCEDES	126
I - Qu'est-ce que la simulation moléculaire ?.....	126
1 - A quoi sert la simulation moléculaire	126
a Principes généraux.....	126
b Troisième voie d'exploration du réel : l'expérimentation numérique	127
c Utilisation de la simulation moléculaire	128
d Dates clés.....	129
2 - Verrous scientifiques de la simulation moléculaire en Génie des Procédés.....	130
a La modélisation des interactions	130
b Une méthodologie de calcul théorique	131
c Une démarche multi-échelle.....	132
3 - Notions de thermodynamique statistique	133
a Objectif et exemple.....	133
b Ensembles statistiques et moyennes	135
c Densité de probabilité.....	136
d Moyenne, fluctuations et fonctions de corrélation	138
e Erreur statistique	138
4 - Techniques numériques de mise en œuvre de la thermodynamique statistique.....	139
a Dynamique Moléculaire	140
i. Equation de mouvement	140
ii. Intégration de l'équation de mouvement.....	140
iii. Propriétés de transport.....	141
iv. Thermostats T et P.....	141
b Monte Carlo	142
i. Nombres aléatoires	142
ii. Echantillonnage uniforme (uniform sampling).....	142
iii. Echantillonnage préférentiel (importance sampling - algorithme de Métropolis).....	143
iv. Ensemble de Gibbs- Monte Carlo	145
v. Biais configurationnel	146
5 - Energie d'interaction	147
a Mécanique quantique	147
i. Différentes méthodes	147
ii. L'Hamiltonien généralisé et les méthodes ab-initio	148
iii. Méthodes semi-empiriques	149
iv. Théorie de la fonctionnelle densité	150
v. Analyse de population électronique	150
b Mécanique moléculaire	151
i. Formes fonctionnelles des champs de force	151
ii. Types de champs de force.....	153
iii. Détermination des paramètres de Lennard Jones.....	153

iv.	Choix des charges ponctuelles	154
v.	Choix du champ de force	154
vi.	Simulation de petits systèmes.....	154
vii.	Démarrer une simulation.....	155
II -	Exemple d'application n°1 : validation de la théorie UNIQUAC pour le calcul des équilibres liquide - vapeur	157
1 -	Equilibre liquide – vapeur	157
2 -	Modèle UNIQUAC et modèle de WILSON	157
3 -	Estimation de paramètres d'interaction binaire	158
4 -	Calcul par mécanique moléculaire des paramètres d'interaction binaire du modèle UNIQUAC	161
5 -	Calcul ab-initio des paramètres d'interaction binaire du modèle UNIQUAC	163
III -	Exemple d'application n°2 : calcul des équilibres liquide – vapeur des nitriles	165
1 -	Détermination d'un potentiel générique pour le groupe nitrile.....	165
2 -	Calculs de mécanique quantique	166
a	Géométrie.....	167
b	Constantes harmoniques	168
c	Charges ponctuelles.....	169
3 -	Optimisation des paramètres du potentiel de Lennard Jones pour le groupe nitrile –C≡N	169
4 -	Résultats	171
a	Propriétés d'équilibre liquide – vapeur et de la phase liquide.....	171
i.	Jeu de paramètres avec la distribution de charge MEP	171
ii.	Jeu de paramètres avec la distribution de charge Mülliken.....	172
b	Prédiction des coordonnées critiques	173
c	Transférabilité du potentiel	174
i.	Jeu de paramètres avec la distribution de charge MEP	174
ii.	Jeu de paramètres avec la distribution de charge Mülliken.....	174
5 -	Références pour l'exemple n°2	176
IV -	Conclusions.....	176

Partie C – COPIE DE PUBLICATIONS

Thèse

- R4 V. GERBAUD, N. GABAS, J. BLOUIN, S. VIDAL, M. MOUTOUNET, P. PELLERIN
Effet des polysaccharides du vin sur la cristallisation du bitartrate de potassium dans des solutions modèles et dans les vins.
Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin, 31 (2), 65-83, 1997

Années d'ATER

- R5 V. GERBAUD, D. PIGNOL, E. LORET, J.A. BERTRAND, Y. BERLAND, J.C. FONTECILLA-CAMPS, J.P. CANSELIER, N. GABAS, J.M. VERDIER
Mechanisms of Calcite Crystal Growth Inhibition by the N-terminal Undecapeptide of Lithostathine.

Journal of Biological Chemistry, 275 (2), 1057-1064, 2000

- R14 J.P. VORS, V. GERBAUD, N. GABAS, J.P. CANSELIER, N. JAGEROVIC, M.L. JIMENO, J. ELGUERO
The structure of the agrochemical fungicidal 4-Chloro-3-(3,5-dichlorophenyl)-1H-pyrazole, RPA 406194 and related compounds.
Tetrahedron, 59(4), 555-560, 2003

Contrat Elf sur la distillation hétéroazéotropique

- ChOuv1 V. GERBAUD, M. ALLIET-GAUBERT, X. JOULIA, M. PONS
Etude d'une unité de distillation hétérogène industrielle : analyse, modélisation et simulation.
Livre à paraître " Méthodes du Génie des procédés : études de cas",

Thèse d'Ivonne Rodriguez-Donis

- R8 RODRIGUEZ-DONIS, V. GERBAUD, X. JOULIA
Entrainer Selection Rules for the Separation of Azeotropic and Close Boiling Point Mixtures by Homogeneous Batch Distillation.
Ind. Chem. Eng. Res., 40 (12), 2729-2741, 2001
- R10 RODRIGUEZ-DONIS, V. GERBAUD, X. JOULIA
Heterogeneous Entrainer Selection Rules for the Separation of Azeotropic and Close Boiling Point Mixtures by Heterogeneous Batch Distillation.
Ind. Chem. Eng. Res., 40 (20), 4935-4950, 2001
- R12 RODRIGUEZ-DONIS, V. GERBAUD, X. JOULIA
Feasibility of Heterogeneous Batch Distillation Processes.
AIChE Journal, 48 (6), 1168-1178, 2002

Projet PAI BALATON – Hongrie

- R16 RODRIGUEZ-DONIS, V. GERBAUD, Z. LELKES, J. ACOSTA-ESQUIJAROSA, K. PAPP, E. REV, X. JOULIA, Z. FONYO
Separation of an Azeotropic Mixture by Heterogeneous Extractive Continuous Distillation.
Chemical Engineering Transactions, 3, 355-360, 2003

Projet CNRS / France – Cuba

- R18 RODRIGUEZ-DONIS, J. ACOSTA ESQUIJAROSA, V. GERBAUD, X. JOULIA
Heterogeneous Batch Extractive Distillation of Minimum Boiling Azeotropic Mixtures.
Accepté pour publication par *AIChE Journal*, 2003

Prélude au projet ADEME –Prosim

- R19 R. THERY, F. LLOVELL, X. MEYER, V. GERBAUD, X. JOULIA
Modelling of a dynamic multiphase flash: the positive flash. Application to the calculation of ternary diagrams.
Soumis à *AIChE Journal*, 2003

Thèse de Mohammed HadjKali

- R17 M.K. HADJ-KALI, V. GERBAUD, X. JOULIA, M. LAGACHE, A. BOUTIN, P. UNGERER, C. MIJOULE, C. DUFAURE
Prediction of liquid-vapor equilibrium by molecular simulation in the Gibbs ensemble: application to nitriles.
Chemical Engineering Transactions, 3, 1399-1404, 2003

HABILITATION A DIRIGER LES RECHERCHES

Vincent GERBAUD

PARTIE A – RAPPORT D'ACTIVITES

I - CURRICULUM VITAE

GERBAUD Vincent

35 ans,

Né le 28 août 1968 à Angers (49)

Nationalité Française

A - ACTIVITE PROFESSIONNELLE

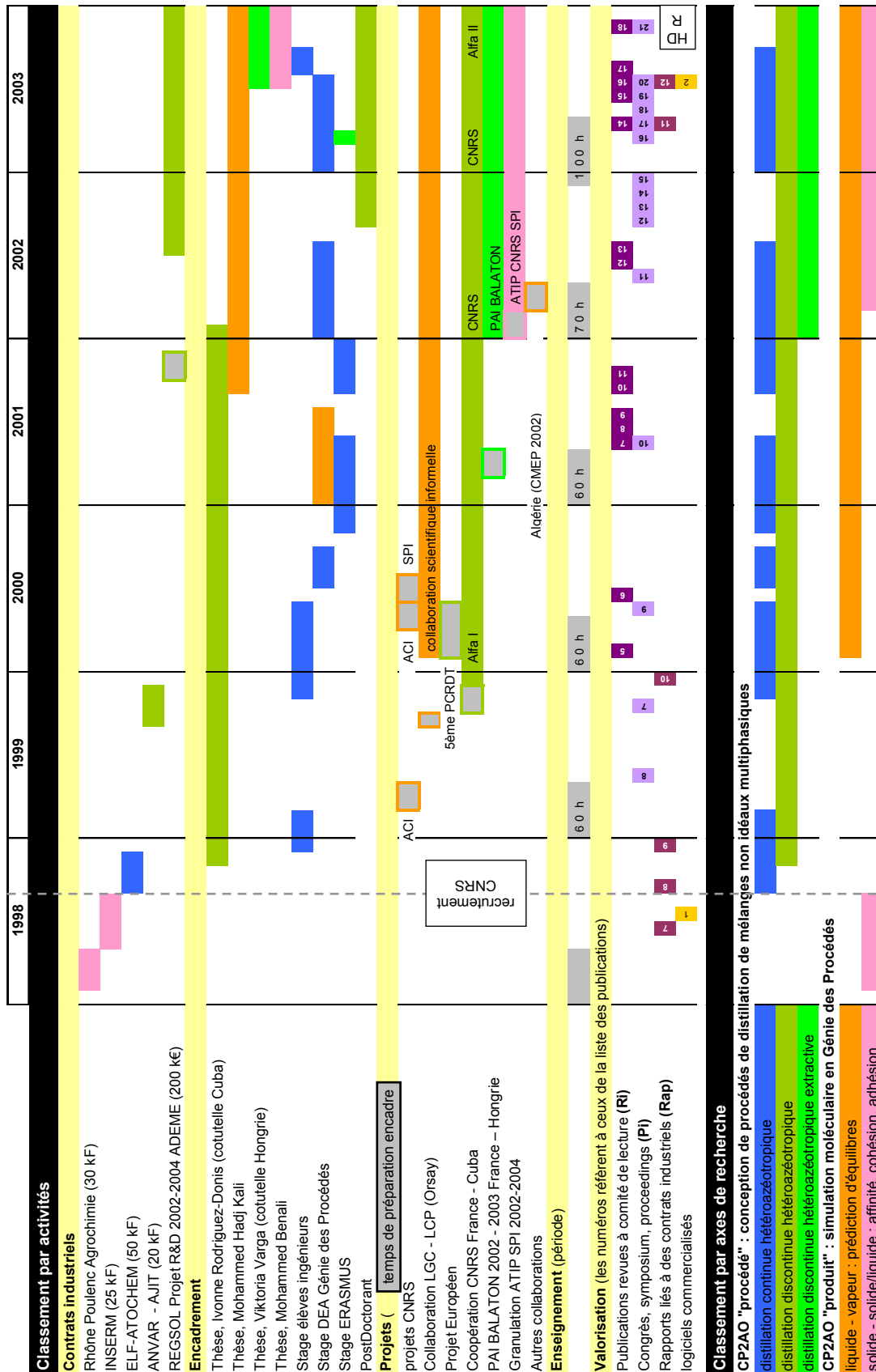
Chargé de Recherche CNRS depuis Octobre 1998, CR1 depuis avril 2002
au Laboratoire de Génie Chimique, UMR CNRS 5503, Directeur Joël BERTRAND

B - FORMATION

- **Thèse de doctorat**, spécialité Génie des Procédés, INPToctobre 1996
 - S'est déroulée au Laboratoire de Génie Chimique (Toulouse)
 - Mention Très honorable avec les félicitations du Jury
 - Sujet : Détermination de l'état de sursaturation et effet des polysaccharides sur la cristallisation du bitartrate de potassium dans les vins
 - Bourse CIFRE avec la Chambre d'Agriculture de la Gironde.
 - Parmi les résultats, la simulation de l'interface cristal - solution - additif avec des outils logiciels de mécanique moléculaire a expliqué le changement de forme des cristaux observé expérimentalement.
- **Master of Chemical Engineering**, UMASS (USA).....mai 1992
 - Soutenu à l'Université du Massachusetts, Amherst (USA)
 - Sujet : Study of the Electronic Structure of the Nonbridging Oxygen Hole Center Defect in Amorphous Silica using a Density Functional Method
 - La simulation des propriétés électromagnétiques d'un défaut de fibres optiques a établi sa structure atomique et permis de développer des stratégies de correction du procédé de fabrication.
- **Ingénieur de Génie Chimique** (ENSIGC, Toulouse) 2^{ème} / 58.....juin 1991
- Concours ENSI Deug. A. 57^{ème}juillet 1988
- **DEUG A** (Université de Belle Beille, Angers) mention bien.....juin 1988
- **Baccalauréat série C** mention assez bien.....juin 1986

II - TRAVAUX ET OBJECTIFS

A - TABLEAU SYNOPTIQUE D'ACTIVITE



B - ACTIVITES DE RECHERCHE

1 - Contexte et description générale

Ma première expérience de la recherche s'est déroulée à l'occasion d'un master of Chemical Engineering aux USA sur la modélisation moléculaire des propriétés électromagnétiques du verre. Pendant 20 mois, dans un contexte d'autonomie et de moyens différents de ceux que l'on trouve en France, j'ai pu apprécier les aspects fondamentaux de la recherche, l'autonomie qu'elle procure et la satisfaction de pouvoir apporter une contribution scientifique si minime soit-elle. J'ai aussi souvenir que mon tuteur passait beaucoup de temps à formaliser et à déposer des projets de recherches auprès d'organismes nationaux et locaux, un aspect que je retrouve maintenant au quotidien mais que je n'associais alors pas avec la recherche publique. J'ai aussi découvert aux USA des disciplines théoriques des « sciences dures » (chimie quantique, physique du solide) que ma formation d'ingénieur de Génie Chimique ne m'avait jamais enseignées. En 1991, les américains avaient déjà compris l'importance d'outils de simulation à l'échelle moléculaire en les intégrant dans de nombreux départements de « Chemical Engineering » en recherche et en enseignement.

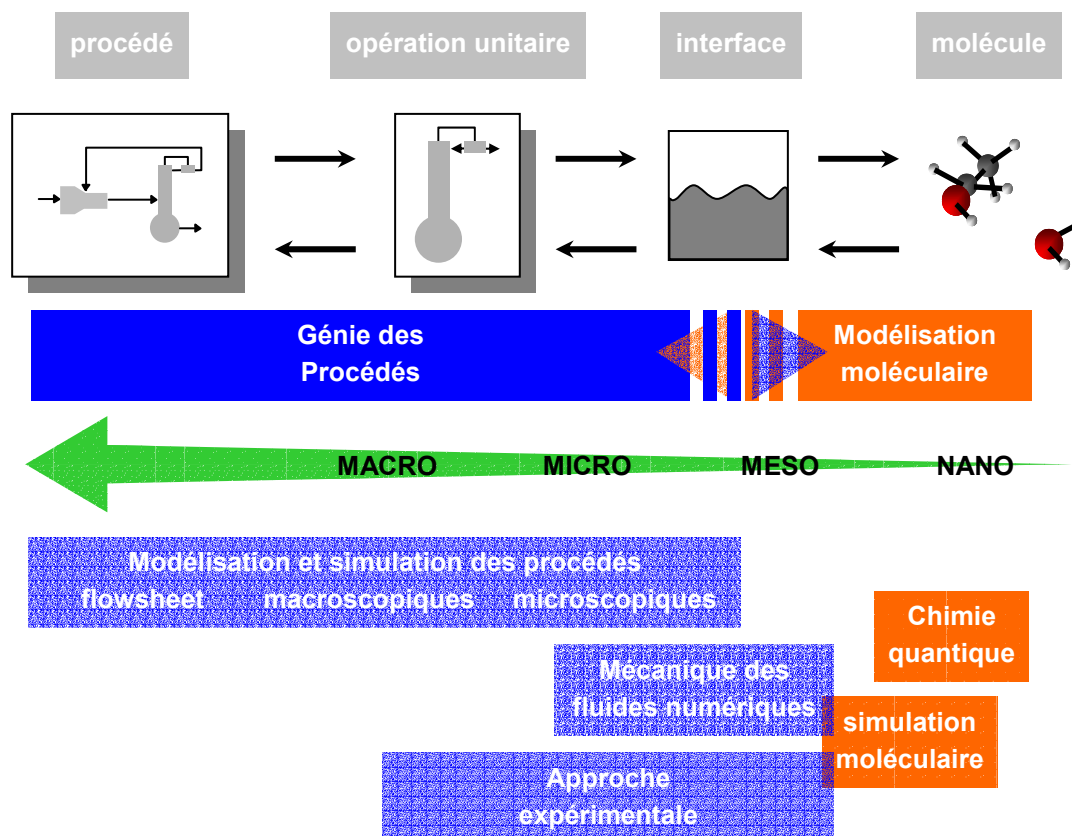
En 1993, sous la direction de Claude Laguerie puis de Nadine Gabas, j'ai débuté une thèse qui a abouti à l'obtention du diplôme de docteur de Génie des Procédés. Le sujet sur la cristallisation des tartrates dans le vin avait été proposé et était financé sous la forme d'une bourse CIFRE par la Fédération Œnologique de la Gironde. Le contact avec un milieu semi industriel m'a fait prendre conscience de la nécessité de ne jamais dissocier la recherche fondamentale (sur les processus de nucléation cristalline à l'échelle moléculaire ou sur la mesure de potentiels d'électrode sélective aux ions potassium) du développement d'outils concrets (Mextar, Logiciel de prévision de la stabilité tartrique des vins et de simulation des opérations d'acidification et de désacidification des vins).

Pendant les deux années d'ATER qui ont suivies la thèse, au sein de la même équipe de recherche, je me suis initié aux techniques de la modélisation moléculaire en travaillant sur deux projets dans le domaine de la cristallisation avec l'INSERM (inhibition des calculs pancréatiques) et avec Rhône-Poulenc Agrochimie (formulation solide contrôlée d'un pesticide).

Fort de cette expérience et soutenu par Xavier Joulia, professeur de l'ENSIACET et responsable de l'équipe analyse fonctionnelle des procédés du département Procédés et Systèmes, j'ai proposé de développer une activité de recherche au sein du Centre National de la Recherche Scientifique sur la « Conception intégrée de produits et de procédés assistée par ordinateur (CP²AO) ». J'ai été recruté en octobre 1998 au Laboratoire de Génie Chimique, UMR CNRS SPI 5503 dirigé alors par Victor SANCHEZ et depuis 2001 par Joël BERTRAND. Ce qui n'était alors qu'un simple projet de recherche s'est depuis affirmé et constitue mon activité de recherche quotidienne.

Le développement de la CP²AO est naturel dans le contexte actuel. En effet, les sociétés française et européenne affichent des préoccupations de plus en plus fortes en matière de respect de l'environnement, de sécurité, de propriétés contrôlées et de qualité des produits de consommation. Ces exigences sont une incitation directe en Génie des Procédés à promouvoir la conception de procédés plus performants dans ces domaines tout en répondant aux critères habituels de rentabilité et d'économie d'énergie. La recette « produire puis vendre ce qu'on produit » est de plus en plus lue à l'envers : l'utilisateur final veut un produit avec des propriétés d'usage particulières et c'est aux chercheurs en Génie des Procédés de s'exécuter en respectant les contraintes évoquées au dessus. Les exemples sont de plus en plus nombreux ; de la peinture « sans odeur qui ne goutte pas et à fort pouvoir couvrant » ou de la peinture « à l'eau mais lavable ! », aux innombrables détachants « spécial encre », « spécial goudron », « spécial huile », « spécial sang », en passant par les nouvelles huiles synthétiques OW30 censées de façon curieusement contradictoire réduire la consommation de votre voiture de 5% et augmenter ses performances de 5%....

Pour satisfaire ces nouveaux besoins, le Génie des Procédés met en place une **approche multi-échelle** procédé <> opération unitaire <> interface <> molécule en cherchant à comprendre le fonctionnement des procédés à des échelles de plus en plus fines puis en intégrant les connaissances alors acquises dans des modèles de plus en plus détaillés. Cette démarche bouleverse en profondeur les outils de Génie des Procédés : les outils d'introspection doivent se miniaturiser, les modèles macroscopiques élaborés il y a longtemps montrent leurs limites et doivent être adaptés, remplacés comme en thermodynamique où de nouveaux champs applicatifs (électrolytiques, macromolécules, biomolécules) sont mal ou pas décrits par les modèles existants ; de nouveaux paramètres doivent être imaginés pour décrire les phénomènes ; les paramètres empiriques globalisateurs existants doivent être éclatés en contributions plus détaillées.



La démarche multi-échelle exige des données physico-chimiques précises et une connaissance approfondie des phénomènes limitants, en particulier des phénomènes microscopiques aux interfaces, vecteurs entre les différentes échelles, de la molécule aux procédés macroscopiques. Cependant, ces données et ces connaissances font souvent défaut ou sont trop succinctes. De nouvelles techniques expérimentales d'acquisition de données peuvent bien sûr être développées mais la combinatoire incommensurable des données manquantes incite à chercher dans la simulation des solutions alternatives et complémentaires. Ainsi, la simulation moléculaire basée sur la thermodynamique statistique peut proposer des solutions intéressantes, au côté de modélisations performantes mais moins élaborées du ressort de la thermodynamique macroscopique. L'un des intérêts de la simulation moléculaire réside dans le fait qu'il s'agit en quelque sorte d'une technique d'expérimentation numérique, d'une « troisième voie d'exploration du réel » entre l'expérimentation et la modélisation habituelle (Fuchs et al., 'Simulations Moléculaires et Génie des Procédés', *Entropie*, 33 (208), 5-12, 1997). Par conséquent, la simulation moléculaire peut revendiquer une place identique à l'expérimentation habituelle et servir comme elle pour revisiter d'ancien ou élaborer de nouveaux modèles et théories. D'outil d'obtention de données physico-chimiques, elle devient un outil de découverte et d'étude à part entière, ce qu'ont bien compris les anglo saxons (Chen C.C. et Mathias

P.M., 'Applied Thermodynamics for Process Modelling, *AIChE Journal*, 48 (2), 194-200, 2002 et De Pablo J.J. et Escobedo F.A., 'Molecular Simulations in Chemical Engineering: Present and Future, *AIChE Journal*, 48 (12), 2716-2721, 2002). Le chevauchement des disciplines est appelé à se renforcer : sous une incitation croissante de contrôler les propriétés d'usage des produits finaux, le Génie des Procédés cherche à accroître sa connaissance des phénomènes fondamentaux jusqu'à des échelles de plus en plus fines. Pour cela, il a à sa disposition des techniques expérimentales ou des techniques numériques (ex. mécanique des fluides numériques, modèle 'Rate Based' microscopique) qui restent cependant limitées à des échelles mésoscopiques et ne représentent pas bien les phénomènes énergétiques. C'est justement l'objet des outils de modélisation moléculaire. Ceux-ci progressent chaque jour vers la simulation de systèmes toujours plus réalistes et complexes.

Parallèlement à l'approche multi-échelle, le Génie des Procédés est amené à reformuler la méthodologie habituelle qui consiste à étudier un procédé étape après étape : « faisabilité – conception – expériences de laboratoire – modélisation – simulation – expériences à l'échelle pilote – optimisation – ... ». On privilégie une **approche intégrée** avec des étapes imbriquées telles que la **[conception optimale]** pour étudier l'impact des produits employés et choisis lors de la conception sur le fonctionnement optimal du procédé, ou bien la séquence **[modélisation – simulation – expériences]** au lieu de l'habituelle séquence inverse [expérience – modélisation – simulation] qui caractérise une démarche empirique. Cependant, l'étude d'un nouveau procédé nécessite d'abord une démarche empirique, puis une modélisation et que c'est seulement lorsque l'optimisation du processus de fabrication devient nécessaire que la formulation inverse **[modélisation – simulation – expériences]** prend son importance. Alors, les outils de modélisation et de simulation développés lors de la première approche empirique deviennent moteurs et acteurs dans la recherche d'un procédé pour obtenir des produits à propriétés d'usage contrôlées.

Ces approches multi-échelle et intégrée sont au cœur de mes activités de recherche tout particulièrement au travers l'utilisation des outils de modélisation et de simulation. Si j'utilise essentiellement de tels outils informatiques ou des heuristiques dans les recherches que je coordonne directement, j'attache une grande importance à la confrontation avec des valeurs expérimentales. Cela m'est permis au travers de collaborations personnelles diverses et variées à l'échelle du laboratoire (avec les départements Génie des Interfaces et Matériaux Divisés et Réaction-Mélange-Séparation), de la communauté scientifique toulousaine (avec le Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT)), de la communauté scientifique française (avec le Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay), ou internationale (Budapest University of Technology and Economics, Hongrie ; Centro de Quimica Farmaceutica, Cuba ; Université de Ouargla, Algérie) ; et divers partenaires européens (Dr. Jorgensen : TU Lingby, Danemark ; Dr. Sorensen : UCL, Royaume-Uni ; Dr. Mutjaba : Bradford, Royaume-Uni).

Le développement de la CP²AO en Génie des Procédés et l'orientation donnée à travers l'utilisation d'outils de simulation moléculaire n'est pas facile du fait de plusieurs facteurs : les bases théoriques (chimie quantique, thermodynamique statistique) sur lesquelles reposent toute modélisation moléculaire sont loin des disciplines cœurs de Génie des Procédés et constituent un obstacle pour trouver des candidats DEA ou thésard à la recherche souvent rebutés par l'investissement théorique important. En France, la modélisation moléculaire est l'apanage des physiciens, chimistes et biologistes qualifiés de « moléculaires ». Pourtant, souvent loin des préoccupations du Génie des Procédés, ils ne perçoivent pas l'apport potentiel de leurs disciplines à notre communauté.

Mon rôle se situe à l'interface en définissant des activités de recherche pertinentes par des approches moléculaires pour le Génie des Procédés et pas à devenir un spécialiste de Modélisation Moléculaire même s'il est indispensable de bien maîtriser les concepts et les outils. C'est pourquoi je développe des collaborations avec des spécialistes chimistes et physiciens : Philippe Ungerer, Anne Boutin et leurs collègues du LCP, Orsay dirigé par Alain Fuchs ; Claude Mijoule et Corinne Dufaure du CIRIMAT, Toulouse dirigé par Abel Rousset. En dehors de ces personnes, il est parfois difficile de

trouver les bons arguments pour intéresser les spécialistes physiciens et chimistes aux problèmes de Génie des Procédés qui leur paraissent parfois dénué d'intérêt théorique. La collaboration est pourtant nécessaire car les spécialistes ne peuvent deviner seuls les paramètres clés en Génie des Procédés. Pour exemple, les recherches actuelles que je dirige pour le calcul direct d'azéotrope (par simulation moléculaire – thèse de Mohammed HadjKali ; par résolution des courbes de résidu – projet ADEME - PROSIM). Un non spécialiste de Génie des Procédés se serait contenté de calculer une multitude de points d'une courbe d'équilibre liquide – vapeur puis de lire – graphiquement – la composition de l'azéotrope. Or c'est souvent ce seul point singulier de la courbe, l'azéotrope, qui est important puisque sa présence ou non conditionne la faisabilité du procédé de distillation.

Mon rôle à l'interface existe aussi au sein du Laboratoire de Génie Chimique, au travers des recherches sur la mise en forme des solides divisés avec le département Génie des Interfaces et des Matériaux Divisés. La difficulté de dialogue peut aussi se manifester entre gens de la communauté de Génie des Procédés. Ainsi, chaque thématique, que ce soit la distillation ou la granulation, a son propre langage, ses propres façons de modéliser, d'étudier les conditions opératoires, d'identifier les paramètres, ... issues de l'expérience acquises pendant de nombreuses années. C'est ainsi que le dialogue est primordial avec ses propres collègues comme avec les chercheurs des autres disciplines pour pouvoir dans un premier temps comprendre les démarches de chacun, puis les attentes et les besoins et enfin définir ensemble les actions de recherche commune à mener. Les échos favorables rencontrés auprès de mes collègues du laboratoire des départements Génie des Interfaces et des Matériaux Divisés et Réaction Mélange Séparation sont encourageants.

En qualité de discipline de modélisation et de simulation, la CP²AO est naturellement rattachée au département Procédés et Systèmes. Comme tous les autres travaux de ce département, sa mise en œuvre au service d'un procédé particulier n'est possible que si une bonne maîtrise du procédé existe au préalable et que des modèles ont été déjà élaborés. En effet, l'apport de la CP²AO et plus généralement des méthodes et modèles du département Procédés et Systèmes doit permettre un saut dans la connaissance des procédés. Elle ne peut pas intervenir pour un procédé complètement nouveau : il faut d'abord que le travail empirique d'exploration du procédé et de modélisation ait été fait. Alors une modélisation et une simulation plus détaillée peuvent intervenir, complétée lorsque le besoin de validation se fait sentir par des expériences. En distillation, un procédé très étudié et pourvu de nombreux modèles, cette démarche existe depuis longtemps et c'est elle que j'applique lorsque j'étudie de nouveaux modes opératoires : se fixant un objectif (ex. séparer par distillation un constituant de température d'ébullition intermédiaire), un nouveau procédé est imaginé et la faisabilité est analysée sur le papier ou bien avec des outils simples, puis viennent la simulation et enfin quelques expériences pour valider le mode opératoire. L'avantage est que l'étude de l'influence des paramètres opératoires est faite par simulation : elle est incomparablement plus rapide que l'expérimentation. L'inconvénient est qu'il faut disposer de modèles sophistiqués et que la mise au point des simulateurs nous confronte à des difficultés numériques lors de la résolution des systèmes d'équations associés au modèle du procédé, surtout lorsqu'il est dynamique. Avec la CP²AO, je propose d'appliquer cette démarche aux procédés de mise en forme des solides et plus tard vers les procédés membranaires.

Cependant, la CP²AO et à travers elle la maîtrise des outils de modélisation moléculaire ne doit pas être une compétence au 'service' d'autres disciplines du Génie des Procédés sous peine de devenir rapidement non pérenne : l'introduction de la modélisation moléculaire en Génie des Procédés demande un investissement théorique important mais nécessaire. En effet, toute avancée significative en recherche est le fruit de la réunion de connaissances et de compétences spécialisées et surtout maîtrisées de telle sorte que la réunion des contributions apporte *plus que* la somme des contributions isolées. Dès lors si les outils de modélisation moléculaire montrent un intérêt pour l'étude d'un procédé, chacun doit s'investir, pour ma part pour comprendre des phénomènes et des paramètres du procédé et pour mes collègues pour apprendre les outils et concepts de la CP²AO.

2 - Conception intégrée de produits et de procédés assistée par ordinateur – CP²AO

a Définition et principes généraux

La CP²AO a pour objectif de proposer dans le cadre du **Génie des Procédés** une activité de recherche pluridisciplinaire et transversale employant des outils de modélisation et de simulation à différentes échelles spatiales et notamment de **Modélisation moléculaire**. Elle a pour but principal de mieux intégrer les processus physico-chimiques moléculaires fondamentaux en Génie des Procédés. Cette approche, alors originale en 1998 en Génie des Procédés en France, est déjà vieille de 15 ans aux Etats-Unis et dans les grands groupes chimiques français et mondiaux. Mon activité CP²AO s'épanouit au sein de l'équipe Analyse Fonctionnelle des Procédés du département Procédés et Systèmes du Laboratoire de Génie Chimique dirigé par Joël BERTRAND. Cette équipe a une action prépondérante et reconnue dans la modélisation et la simulation de procédés et possède une longue tradition de calcul scientifique intensif, ressource essentielle pour la CP²AO.

Effectuée en 1998 lors de mon entrée au CNRS, l'analyse non exhaustive des attentes en Génie des Procédés d'une telle démarche faisait ressortir de nombreux besoins et attentes parmi mes collègues des différents départements du Laboratoire de Génie Chimique. Elle reste d'actualité :

1. en distillation (département PSE) dont la faisabilité est conditionnée par des propriétés thermodynamiques d'équilibre liquide – vapeur : manque de données d'équilibre liquide – vapeur, ou bien insuffisance des modèles thermodynamiques existants pour extrapoler des données, pour modéliser certaines molécules (électrolytes, biomolécules, macromolécules) ou bien pour représenter les phénomènes isolés mais significatifs pour la pureté des produits tels que la solubilité des impuretés,
2. en procédés de mise en forme des solides (département Génie des Interfaces et des Matériaux Divisés) où l'intensité des phénomènes interfaciaux est directement responsable des propriétés macroscopiques des poudres et solides amorphes ou cristallisés : morphologie, taille, aptitude au mélange, facilité d'écoulement, ...
3. en procédés membranaires (département Procédés Electrochimiques et Membranaires) où les phénomènes de colmatage sont en partie régis par des interactions interfaciales.

Dès 1998, m'appuyant sur l'expérience de l'équipe Analyse Fonctionnelle des Procédés (département PSE) dans la modélisation et la simulation de la distillation, je me suis intéressé à ce procédé à toutes les échelles : conception du procédé, modélisation thermodynamique, modélisation et simulation mathématique du procédé et des phénomènes d'équilibre, simulation moléculaire des équilibres liquide – vapeur, L'existence d'outils de simulation moléculaire d'équilibre liquide – vapeur prêtés par le Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay et la relation directe entre les propriétés calculées à l'échelle moléculaire et leur valeur macroscopique (compositions des phases) ont facilité la mise en pratique de la CP²AO et permettent d'acquérir une maîtrise des concepts des disciplines théoriques concernées (thermodynamique statistique, chimie théorique) utiles pour étendre le champ d'application de la modélisation moléculaire à d'autres domaines.

C'est ainsi que depuis 2002, en collaboration avec le département Génie des Interfaces et des Matériaux Divisés, j'étends mon champ d'investigation aux procédés de mise en forme des solides où l'expérience et les connaissances acquises dans les techniques et modèles moléculaires depuis 1998 sont précieuses. Et des contacts récents avec les spécialistes des membranes promettent d'autres extensions.

b Modélisation moléculaire en CP²AO

La modélisation moléculaire englobe la simulation moléculaire et la chimie quantique numérique. La première repose sur la thermodynamique statistique et emploie des modèles de mécanique moléculaire et des techniques d'échantillonnage statistique des configurations d'un système pour calculer l'énergie interne du système et au-delà un ensemble de propriétés physico-chimiques dans différentes conditions de température et de pression. La seconde résout numériquement l'équation de Schrödinger et permet d'obtenir des propriétés nucléaires et électronique (densité de charge, conformation) au zéro absolu dans un état fondamental ou excité. Les deux techniques ont un lien étroit avec l'expérimentation traditionnelle : la première calcule des grandeurs thermodynamiques intensives (T,P) ou extensives (énergie) à partir desquelles elle évalue des différences énergétiques (enthalpie de vaporisation) directement mesurables. La deuxième calcule entre autre la conformation moléculaire et des énergies absolues (ex. énergie d'ionisation) également mesurables. Moins rigoureuse et précise que la chimie quantique numérique, la simulation moléculaire offre le plus de potentialités pour le Génie des Procédés par sa capacité à simuler des systèmes ayant un réel intérêt malgré leur taille très inférieure à une mole. Les outils que j'utilise sont des outils de simulation moléculaire.

La simulation moléculaire n'est pas la panacée de tous les problèmes rencontrés à petite échelle. En effet, elle est mal adaptée à l'étude de phénomènes où les facteurs cinétiques et les écoulements sont limitants. En revanche, partout où les facteurs énergétiques, où les « interactions » sont significatives, la simulation moléculaire mérite d'être considérée pour approfondir la connaissance des phénomènes au cœur des procédés. Le challenge en Génie des Procédés réside dans la difficulté à faire le lien entre les propriétés macroscopiques et leur description ou celle de paramètres mésoscopiques significatifs à l'échelle moléculaire. Un autre frein est la taille des systèmes moléculaires que l'on peut modéliser même si des artifices tels que les conditions périodiques et la puissance croissante des ordinateurs atténuent ces restrictions. En revanche, les bases théoriques de la simulation moléculaire permettent d'éliminer un grand nombre d'hypothèses et apportent un surcroît de connaissance, au point de pouvoir reconsidérer la formulation et les paramètres des modèles macroscopiques employés jusqu'alors.

Trois verrous scientifiques sont identifiables en simulation moléculaire :

- (i) la modélisation détaillée des interactions particulièrement entre composés polaires, éventuellement des électrolytes ; pour dépasser les modèles moléculaires actuels qui s'appliquent aux corps peu polarisés comme les hydrocarbures linéaires et les modèles thermodynamiques macroscopiques non extrapolables et trop peu universels.
- (ii) l'élaboration de méthodologies théoriques permettant le calcul direct des propriétés qui intéressent le Génie des Procédés. En effet, les méthodes de simulation moléculaires actuelles permettent d'obtenir des propriétés d'ensemble (courbe d'équilibre liquide – vapeur) mais c'est presque toujours un point particulier (azéotrope, température de rosée, coordonnées critiques) qui manque en Génie des Procédés.
- (iii) L'intégration des mécanismes moléculaires dans des modèles applicables pour l'étude de systèmes macroscopiques et de leurs propriétés.

Le premier verrou sur la modélisation des interactions nécessite une coopération étroite avec des chimistes et physiciens théoriciens. Les modèles développés sont des modèles de mécaniques moléculaires basés sur une description mécanistique des liaisons intermoléculaires sous forme de ressorts. Ils comportent encore des paramètres empiriques qui doivent être confrontés à des données expérimentales mais aussi des paramètres physiques évalués à partir de calcul par des méthodes de chimie quantique. Malgré l'empirisme de certains paramètres, ces modèles font preuve d'une généralité étonnante : ils sont valables dans un très large domaine de température et de pression, extrapolables, utilisables pour un grand nombre de propriétés et peuvent concerner toutes les

molécules complexes (isomères, électrolytes, ...), ... des atouts que l'on doit certainement aux bases théoriques solides de la modélisation moléculaire et qui sont moins solides dans la plupart des modèles macroscopiques existants. Actuellement, de nombreuses équipes de par le monde sont impliquées dans cette démarche de modélisation des interactions qui se structure par l'intermédiaire d'un concours pluriannuel (le premier a eu lieu en 2002) proposant aux différentes équipes des benchmark pour évaluer les différents modèles. De plus la collaboration avec les chimistes et physiciens théoriciens permet aussi d'étudier comment calculer a priori les quelques paramètres empiriques restants et ainsi renforcer les bases théoriques de l'approche par simulation moléculaire. Cette démarche est appliquée dans la thèse de Mohammed HADJKALI depuis 2001 sur la prédiction des propriétés d'équilibre liquide – vapeur.

Le deuxième verrou nécessite une implication plus forte du Génie des Procédés qui peut orienter les recherches vers la prédiction de propriétés particulières plutôt que globales : l'azéotrope, les coordonnées critiques, la température (pression) de rosée et la température (pression) de bulle plutôt que la courbe d'équilibre liquide – vapeur tracée point par point. Les exemples ne manquent pas. La participation des chimistes et physiciens théoriciens est là aussi importante afin de valider les outils de simulation et de les développer en accord avec le formalisme théorique de la chimie et physique quantique et de la thermodynamique statistique. C'est un premier pas vers l'utilisation de la simulation moléculaire comme expérience numérique : il faut concevoir la technique d'échantillonnage, le capteur numérique, qui permet de calculer la propriété désirée. Cette démarche est appliquée dans la thèse de Mohammed HADJKALI.

Le troisième verrou est majoritairement du ressort du Génie des Procédés. Il s'agit d'utiliser la simulation moléculaire comme un outil d'introspection et de développer une modélisation multi-échelle capable de descendre jusqu'à la molécule si nécessaire. Un modèle de procédés est avant tout un modèle de connaissance. Dans la plupart des domaines, il faut nécessairement concevoir une démarche multi-échelle macro – méso , méso – micro , micro – moléculaire et faire intervenir des modèles moins rigoureux qu'en simulation moléculaire mais plus familiers pour le Génie des Procédés. La difficile démarche consiste à identifier au fur et à mesure que l'on descend dans les échelles de taille et de temps les paramètres des modèles qui peuvent être calculés à l'échelle inférieure plutôt qu'identifiés empiriquement. En outre, on doit mieux utiliser la simulation moléculaire comme outil d'expérimentation numérique : définir les enceintes d'expérimentation et leur contenu ; le système modèle ; concevoir les capteurs numériques pour échantillonner les configurations du système modèle. Ainsi, on espère renforcer les bases théoriques des modèles et accroître leur capacité de prédiction, d'extrapolation. Cette démarche est appliquée dans la thèse de Mohammed BENALI sur l'approche thermodynamique pour la prédiction des propriétés d'usage des produits pulvérulents lors des étapes d'enrobage et/ou de granulation (thèse démarrée en septembre 2003 ; action qui a reçu le soutien d'une ATIP SPI en 2002).

En résumé, l'utilisation de la modélisation moléculaire en Génie des Procédés a jusqu'à présent principalement concerné l'obtention de données physico-chimiques (verrous n°1 et 2) mais l'avenir est dans son utilisation comme outil d'étude et de découverte (verrous n°2 et 3).

c Organisation des activités de recherche

Décliné selon une **démarche multi-échelle**, mon travail de recherche s'articule autour des axes complémentaires **procédé** et **produit**. Cette distinction est toute relative car l'imbrication produit – procédé est systématique dans toutes mes activités.

- L'axe « *procédés* » est d'abord ancré dans la grande tradition du Génie des Procédés puisque j'étudie depuis 1998 la distillation, opération unitaire de séparation phare dans les procédés qui connaît un regain d'intérêt avec l'avènement de moyens de simulations dynamiques permettant d'explorer de nouvelles façons de distiller (ex. en associant

d'autres opérations unitaires pour faire de la distillation complexe ; en inventant des modes opératoires originaux). Une spécificité de mes recherches réside dans la prise en compte des systèmes hétérogènes liquide – liquide – vapeur. En présence d'un système hétérogène, la distillation en tant que procédé de séparation gaz – liquide est facilité puisque la démixtion liquide – liquide provoque une séparation à moindre coût énergétique et que la conduite du procédé est beaucoup plus flexible en terme de politique de reflux. Mais la mise en œuvre du procédé est beaucoup plus délicate : grande sensibilité des fronts de température et de composition aux perturbations de débits, de composition en impureté, de composition de l'alimentation ; possible multiplicité de régimes permanents en distillation continue qui est préjudiciable à la maîtrise de la qualité des produits de la distillation. Evaluer la faisabilité même des nouvelles configurations de distillation amène à prendre en compte, dès la phase de conception, l'impact du choix des tiers corps nécessaires sur les conditions optimales de fonctionnement du procédé industriel. Elle requiert donc des données physico-chimiques fiables que l'axe produit permet d'obtenir à moindre coût, en particulier des données d'équilibre liquide – vapeur, liquide – liquide – vapeur et des caractéristiques des tiers corps.

Revenant à un domaine dans lequel j'avais travaillé lors de ma thèse et des années d'ATER entre 1993 et 1998, je m'intéresse depuis 2002 aux procédés de mise en forme des solides, en particulier la granulation et l'enrobage, pour identifier les paramètres physico-chimiques prépondérants au côté des paramètres opératoires étudiés au département Génie des Interfaces et des Matériaux Divisés du Laboratoire de Génie Chimique.

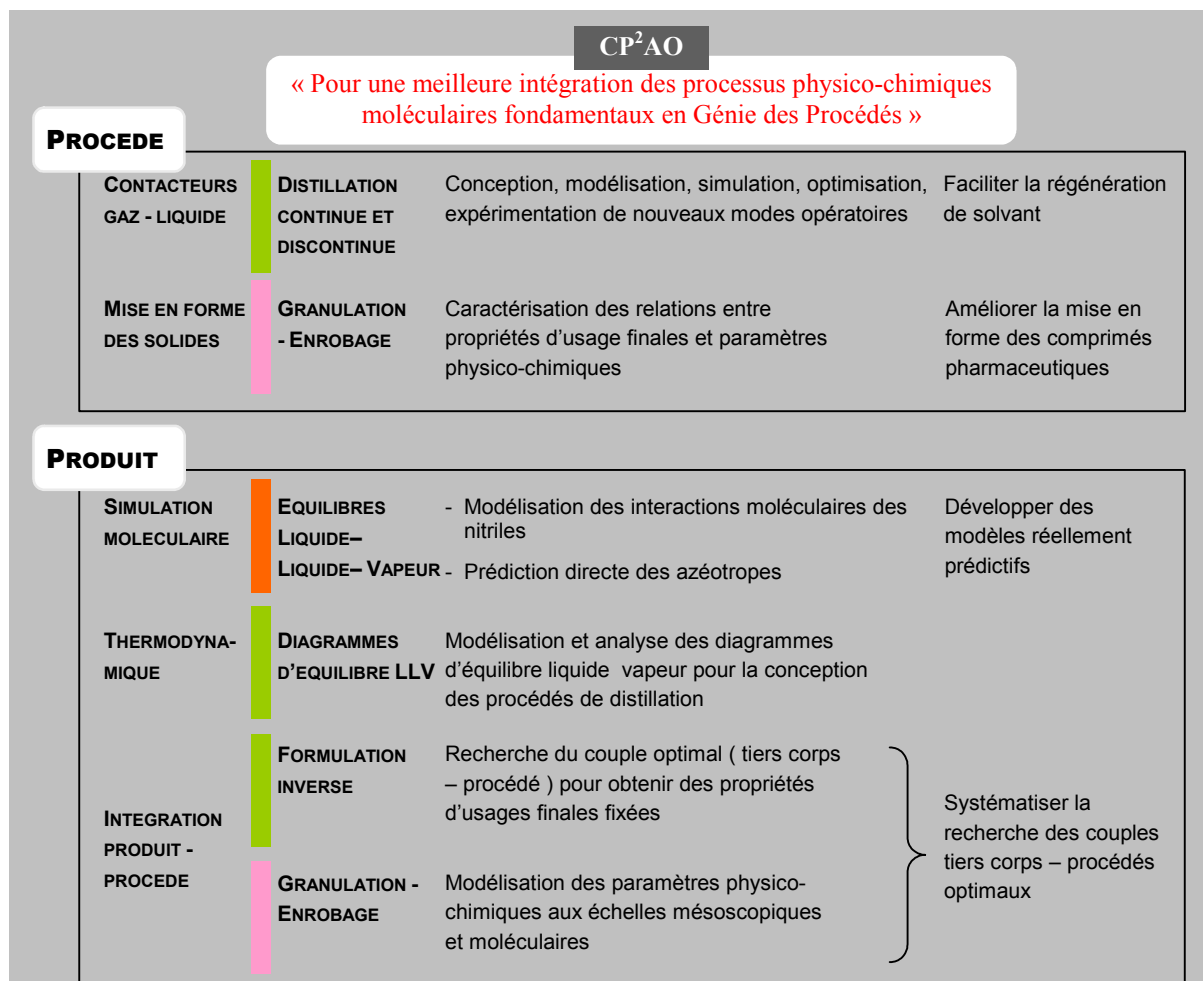


Figure 1. Activités de recherche et objectifs.

- L'axe « produit » s'attache à modéliser de façon détaillée les interactions au sein du système d'étude et à développer une méthodologie de calcul à la fois théorique et applicable au monde réel et au calcul de propriétés essentielles qui font défaut en Génie des Procédés. En outre il apporte une meilleure compréhension des phénomènes microscopiques aux interfaces qui doit aussi se traduire par une intégration de ce savoir dans des modèles de connaissance plus détaillés pouvant être utilisés dans la simulation globale des procédés. En distillation, il s'agit de caractériser à l'échelle méso ou macroscopique les propriétés physico-chimique des tiers corps en procédant même à la recherche des composés chimiques satisfaisant des valeurs cibles de propriétés. A l'échelle moléculaire, cela concerne la prédiction des propriétés d'équilibre liquide – vapeur, liquide – liquide – vapeur et des azéotropes. Pour les procédés de mise en forme des solides, je travaille sur l'établissement de passerelles entre les paramètres mésoscopiques des modèles de granulation et d'enrobage (paramètres de solubilité) et les interactions moléculaires qu'ils sont censés représenter de façon globale (attraction, dispersion, liaisons hydrogènes). J'explore aussi d'autres approches, comme la conception de constituants à propriétés d'usage imposées, par exemple pour trouver l'excipient qui garantit un bon enrobage du principe actif et une bonne dissolution dans l'estomac.

Décliné selon une **approche intégrée**, mon travail de recherche concerne la **conception optimale** de procédés et l'imbrication des étapes de **modélisation – simulation – expériences**.

- La *conception optimale* de nouveaux procédés de distillation nécessite ainsi de qualifier l'impact du choix de tiers corps sur la faisabilité et les performances du procédé final. Cette activité s'est développée depuis 1999 en étroite collaboration avec mes collègues de l'équipe Analyse Fonctionnelle des Procédés pour la partie modélisation et simulation et en

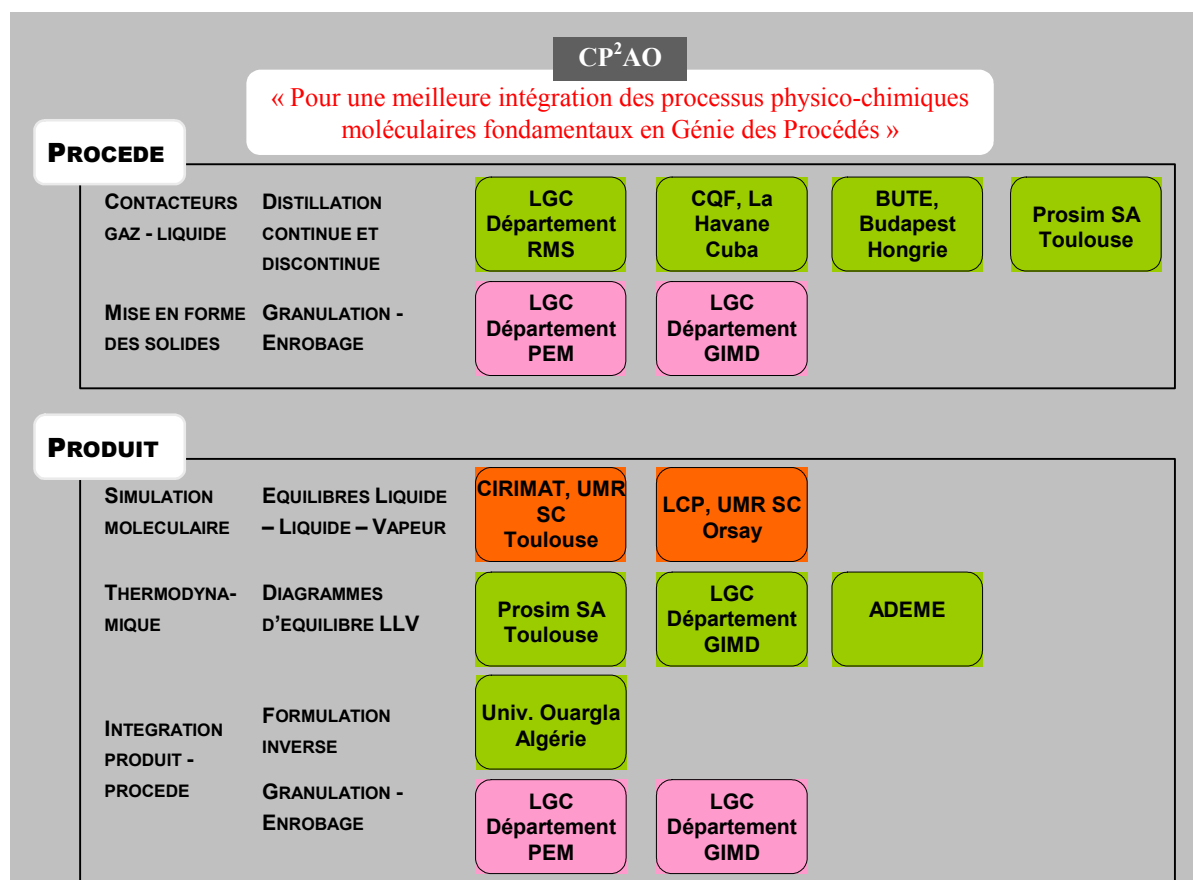


Figure 2. Activités de recherche et principales collaborations.

collaboration avec des collègues Cubains et Hongrois pour la partie conception – faisabilité et mesures expérimentales. Elle a récemment pris une autre dimension dans le cadre du projet ADEME - PROSIM démarré en 2002 sur la distillation discontinue pour la régénération de solvant (~200 k€ de budget LGC) où l'on met en œuvre des méthodes numériques d'optimisation en lien direct avec les variables prépondérantes de l'étude de faisabilité dont le choix du tiers corps. Pour les procédés de granulation / enrobage, il s'agit d'identifier les paramètres physico-chimiques qui au côté des paramètres opératoires déterminent et contrôlent les propriétés d'usages des produits finaux (coulabilité, comprimabilité, dissolution, ...).

- L'imbrication des étapes de *modélisation* – *simulation* – *expériences* est flagrante en granulation / enrobage où il apparaît évident qu'une meilleure connaissance des interactions physico-chimiques à l'interface au travers de modélisation et simulation détaillées (échelle moléculaire à mésoscopique) peut permettre de mieux maîtriser les propriétés d'usage des produits finaux et ainsi compléter la définition des paramètres opératoires requis sans recourir à l'approche empirique qui procède de l'expérience vers la simulation. On espère ainsi générer un gain des performances des procédés et une amélioration des propriétés d'usage des produits pour satisfaire les utilisateurs finaux. Les plans d'expériences s'en trouvent aussi rationalisés et le temps de réponse à un problème donné est réduit. Dans cette optique, la simulation moléculaire peut faire valoir son objectif premier, à savoir la prédiction quasi « ex nihilo » de valeurs de propriétés physico-chimique de toutes sortes avec une précision qui rivalise avec l'expérience. Certes, la qualité et surtout l'exhaustivité des modèles d'interactions moléculaire sont encore perfectibles mais les principes de thermodynamique statistique assurent que ces prétentions sont justifiées. Là encore, le Génie des Procédés peut suggérer des actions de recherches aux spécialistes qui concernent des paramètres importants. Les équilibres liquide – vapeur en sont un exemple. Le problème de trouver un tiers corps peut aussi être considéré à l'envers : on se fixe les propriétés d'usage finale et cherche le couple optimal produit – procédé qui les satisfait.

Le tableau synoptique de la page 2 résume le calendrier de mes activités tandis que les figures 1 et 2 montrent les imbrications de mes activités de recherche et les principales collaborations.

3 - Approche « Procédés »

a Procédés de distillation

La grande diversité des mélanges azéotropiques et les nouvelles contraintes de recyclage et de purification totale pour les solvants justifient les recherches effectuées sur de nouveaux modes opératoires de colonnes existantes et sur de nouvelles configurations de distillation. Ainsi, s'il l'on connaît assez bien les procédés de distillation à mettre en œuvre pour purifier à partir d'un mélange le constituant à température d'ébullition la plus basse (il est obtenu au distillat) ou la plus haute (il est obtenu en pied de la colonne), de nombreux domaines restent mal ou pas explorés : purification d'un constituant ayant une température d'ébullition intermédiaire, distillation d'un mélange hétérogène (coexistence de deux phases liquides dans le mélange : ex. huile et eau), Ce constat est encore plus vérifié pour les procédés de distillation discontinue, dynamique par nature, que pour les procédés de distillation continue qui fonctionnent en régime permanent. Pourtant, les solutions existent : les procédés de distillation discontinue extractive avec alimentation de solvant ou avec un bac intermédiaire pour les constituants à température d'ébullition intermédiaire, les procédés de distillation discontinue homogène et hétérogène. Bien souvent, la faisabilité de ces nouveaux procédés est mal

établie, incomplète ; la conception (recherche des paramètres opératoire) est inexplorée. Ce sont ces lacunes que les recherches que j'encadre s'attachent à combler.

La nécessité de développer de nouveaux outils de conception et d'analyse de procédés de distillation prend aussi tout son sens pour l'étude du fonctionnement d'installations existantes de distillation continue. Du fait de son caractère essentiellement stationnaire et de son utilisation dans les grands procédés de la chimie et de la pétrochimie, la distillation continue a été très étudiée. Mais de nombreuses études restent inachevées et basées sur des observations empiriques : démarrage et arrêt des installations, existence de multiplicité de régimes permanents dans des colonnes azéotropiques homogènes ou hétérogènes. Dans ce dernier domaine, j'ai participé en 1998-1999 à une étude confiée à l'équipe Analyse Fonctionnelle des Procédés sur la distillation azéotropique hétérogène continue par la société ELF-ATOCHEM pour identifier les causes de dysfonctionnement de l'installation industrielle traduit par une réduction de la pureté du produit principal et sa pollution par des impuretés (rapport RAP9). S'agissant d'un procédé de distillation hétéroazéotropique, l'existence de multiples états stationnaires était suspectée et corroborée semblait-il par des observations expérimentales de deux types de fonctionnement. La simulation a confirmé dans un premier temps cette hypothèse, mais pas les outils d'analyse et de conception de procédés de distillation (analyse infini-infini) qui ont invalidé catégoriquement l'existence de multiples états stationnaires pour le mélange thermodynamique considéré. Les outils d'analyse mettent à jour des améliorations possibles notamment au niveau du système de contrôle pour corriger les dysfonctionnements observés et ainsi les éviter. En relation avec cette étude, j'ai participé à l'encadrement de plusieurs stagiaires (Jessica WENEMARK en 98-99 ; Mike CHAPLEE en 99-00). Par la suite, j'ai poursuivi l'étude des outils de conception et d'analyse de ce procédé en encadrant le stage de DEA de Abdelkader BENHALIMA en 2002 concernant l'analyse statique des profils de composition. Puis en 2003, j'ai été en contact avec M. Ulrich du Laboratoire d'Automatique de Zürich (Suisse) dirigé par M. Morari à l'occasion d'un stage de Jordi Bonet, étudiant espagnol sur un sujet très proche : la multiplicité et la stabilité des séquences de colonnes de distillation azéotropique hétérogène continue.

Depuis 1998, l'ensemble des résultats sur l'étude de la distillation continue hétéroazéotropique ont été valorisée par des publications (R6 et R9), congrès (P8) et un chapitre (ChOuv1) du prochain livre de Génie des Procédés sous la direction de MM. Joël Bertrand et Alain Bergel: *Méthodes du Génie des procédés : études de cas* (éditions hermès). Les excellents contacts ont décidé Jordi Bonet à venir en stage dans l'équipe Analyse Fonctionnelle des Procédés pour travailler sur la distillation réactive puis à commencer en septembre 2003 une thèse de cotutelle Laboratoire de Génie Chimique – Université de Barcelone (Espagne) sur ce sujet avec mes collègues Xuan Meyer et Michel Meyer (directeur de la thèse de Jordi Bonet).

Isovolatilité, diagrammes de phases, courbes de résidu, analyse infini – infini, analyse statique des profils de compositions, tous ces outils conceptuels simples et graphiques employés en distillation ont été mis à profit lors de la thèse d'Ivonne Rodriguez-Donis à l'encadrement de laquelle j'ai participé très activement (1999-2002) et qui perdure dans une collaboration avec le Centro de Quimica Farmaceutica (La Havane, Cuba) qui emploie Ivonne Rodriguez-Donis. (programme ALFA I 1998-2001 ; projet de collaboration CNRS France – Cuba 2001, 2002, dépôt d'un programme ALFA II fin 2003, séjour de 6 mois d'Ivonne Rodriguez-Donis en France en 2002-2003). Le titre de la thèse « Nouvelles méthodes de distillation azéotropique discontinue pour la séparation de mélanges non idéaux » orientée vers la distillation de mélanges hétérogènes illustre la nouveauté scientifique du sujet puisque aucune étude sur la distillation discontinue hétérogène n'avait été alors entreprise.

Outre le caractère dynamique de la distillation discontinue, la prise en compte de mélanges hétérogènes liquide – liquide – vapeur introduit une complexité supplémentaire mais présente de ce fait une réelle innovation scientifique ayant un potentiel industriel certain. La démarche adoptée consiste à exploiter les travaux publiés et quasi exhaustifs réalisés sur les systèmes homogènes. L'application directe aux systèmes hétérogènes est presque toujours impossible et nécessite de

développer de nouveaux concepts et règles en prenant en compte les spécificités de la distillation hétérogène : unicité de la composition de la phase vapeur en équilibre avec une infinité de compositions liquide – liquide sur une même ligne d'équilibre ; 8 fois plus de politiques de reflux possibles avec de nouvelles variables à considérer ; une modélisation plus difficile des procédés discontinue dynamique puisque le nombre de phase en équilibre peut changer en cours d'opération ; ... Les étapes de faisabilité – conception – modélisation sont toutes abordées et une validation par simulation et expérimentation est systématiquement recherchée. Pour cela, l'analyse des diagrammes de phase hétérogène discutés après dans l'approche « produits » s'avère très utile.

De nombreux résultats originaux ont été obtenus lors de la thèse et concernent :

- la conception, l'analyse, la modélisation et l'expérimentation de la distillation discontinue hétérogène (publication R7, R12, congrès P9),
- des règles exhaustives de sélection des entraîneurs pour la distillation discontinue homogène (publication R8, congrès) et hétérogène (publication R10, congrès P15).

Dans le cadre de la thèse, une action de valorisation impliquant la société Prosim SA spécialisée dans le développement et la commercialisation d'outils de simulation de procédés a été soutenue par l'ANVAR. Elle a consisté à étendre les fonctionnalités du décanteur dans un simulateur commercial (ProsimBatch) pour pouvoir simuler les colonnes de distillation discontinues de mélanges hétérogènes étudiées (rapport RAP12).

Depuis la fin de la thèse, ces recherches se sont intensifiées en direction de l'étude de nouveaux modes opératoires de la distillation toujours en collaboration étroite avec des collègues Cubains (Ivonne Rodriguez-Donis du Centro de Quimica Farmaceutica) et Hongrois (Zoltan Lelkes et Endre Rev de Budapest University of Technology and Economics, Hongrie) pour la partie conception – faisabilité et mesures expérimentales tandis que je réalise plus particulièrement la modélisation et la simulation. Ces personnes sont venues en France à plusieurs occasions notamment à l'occasion d'un PAI BALATON que je coordonne et qui se concrétise par deux thèses de cotutelle depuis septembre 2002 pour Csaba STEGER (distillation réactive) et depuis septembre 2003 pour Viktoria VARGA (distillation extractive) et à l'occasion du projet ADEME - PROSIM et de programmes d'échanges CNRS France - Cuba. Ensembles et dans le but de purifier dans un mélange des constituants à température d'ébullition intermédiaire, nous étudions :

- la distillation discontinue hétérogène avec bouilleur intermédiaire (Publication R11, congrès P10, P12). C'est le sujet de la thèse en cotutelle de Viktoria VARGA.
- la distillation discontinue extractive hétérogène (publication R18, congrès P15, P21)
- la distillation continue extractive hétérogène (publication R16, congrès P16, P17, P19)

La mise en œuvre des outils de conception évoqués est facilitée par leur intégration dans des progiciels. Avec mes collègues du département Procédés et Systèmes (Raphaële Thery et Xuan Meyer), nous étudions la modélisation des équilibres liquide – liquide – vapeur : j'ai ainsi encadré plusieurs stages (Jari MARCI en 99-00, Jordi CASADEVALL en 00-01, Felix LLOVELL en 01-02 et 02-03) qui ont conduit à une publication (R19) et à une présentation dans plusieurs congrès (P11, P14) et à l'intégration du modèle de « flash positif » dans un progiciel d'analyse de réseaux de courbe de résidu qui est aussi en cours d'intégration dans un progiciel plus ambitieux financé par l'ADEME pour "l'aide à la sélection de tiers corps et de procédés de distillation discontinue" évoqué dans l'approche « Produits ».

Si l'étude de faisabilité constitue la première étape d'étude d'un procédé, sa conception qui implique la recherche de paramètres opératoires est la suite logique avant une éventuelle industrialisation. Les outils de simulation deviennent alors de précieux alliés qui facilitent l'analyse de sensibilité des variables opératoires. Les travaux de la thèse d'Ivonne Rodriguez-Donis avaient fait ressortir en

perspective le besoin d'optimiser les conditions opératoires des séquences de colonnes de distillation discontinue pour la séparation de mélanges azéotropiques. Ces recherches sont concrétisées par Silvère Massebeuf dans le cadre d'un stage Postdoctoral de 14 mois avec le soutien de l'ADEME et de Prosim SA suite à l'acceptation d'un projet sur la 'Conception et conduite optimale d'unités "durables" de régénération de solvants par distillation discontinue'. Elles présentent une avancée scientifique importante car c'est la première fois qu'un tel système de simulation – optimisation s'intéresse à des procédés concrets avec des modèles élaborés, de surcroît pouvant être hétérogènes ; loin des quelques tentatives de la littérature avec des modèles simplifiés et des mélanges non azéotropiques et non hétérogène. Le grand nombre de variables d'optimisation et la forte non idéalité des systèmes a orienté notre choix vers le couplage d'un algorithme génétique et d'une méthode de programmation quadratique séquentielle SQP. Une autre facette de ce projet ADEME est évoqué dans l'approche « Produits » et consiste à développer un système d'aide à la sélection de tiers corps et de procédés de distillation discontinue. Enfin, la régénération de solvant qui est le débouché industriel de ces outils est un problème qui intéresse directement notre société au travers du développement durable.

Par ailleurs, suite aux travaux sur le calcul des diagrammes ternaires hétérogènes faisant appel à la modélisation – simulation dynamique des procédés de distillation hétérogène je participe à l'encadrement de Bouchra Belaissaoui (encadrants principaux Xuan Meyer et Xavier Joulia de l'équipe Analyse Fonctionnelle des Procédés) plus orientée vers la distillation réactive et notamment la conception et la faisabilité d'unité de distillation réactive hétérogène.

b Procédés de mise en forme des solides

Mon premier contact avec la recherche a concerné les solides (Master of Science 1992-1992 sur la modélisation d'un défaut des fibres optiques) et puis la formation des solides (Thèse de doctorat de l'INPT en Génie des Procédés sur la prévention de la cristallisation du bitartrate de potassium dans les vins). L'un des résultats du Master of Science a été de localiser le défaut des fibres optiques en la personne d'un oxygène non ponté de la silice SiO_2 (congrès P1). La cause probable est donc la rupture d'une liaison Si-O pouvant être provoquée par une irradiation lumineuse lors du processus de fabrication de la fibre optique dans la plage de longueur d'onde.

La thèse de doctorat en cristallisation m'a permis d'explorer de nombreux domaines théoriques et pratiques : modélisation des équilibres solide – liquide, nucléation, stabilité des phases solides, morphologie et structure cristalline, mesure électrochimique, caractérisation des macromolécules œnologiques, contacts avec le milieu vinicole (la thèse était financé par la chambre d'agriculture de la Gironde sous la forme d'une bourse CIFRE). Parmi les résultats significatifs il y a le développement de MEXTAR, un progiciel commercialisé (version 1 en 1997, version 2 en 2003) pour la prévision de la stabilité tartrique des vins et la simulation des opérations d'acidification et de désacidification des vins ; le dépôt (sans succès) auprès de la communauté européenne d'un dossier d'agrément d'un inhibiteur de la cristallisation du bitartrate dans les vins (rapport RAP6). La valorisation a aussi pris une forme écrite (publications R1, R2, R3, R4, R13, congrès P2, P3, P4, P5, P6) pour la plupart en collaboration avec des industriels (Chambre d'agriculture de la Gironde, Moët et Chandon) ou des universitaires (INRA Montpellier).

Pendant les deux années d'ATER qui ont suivi la thèse, j'ai étudié à l'échelle moléculaire et expérimentalement les mécanismes d'interactions protéine – calculs pancréatiques (contrat avec l'INSERM, rapport RAP7, publication R5, congrès P7) puis la cristallisation et la formulation d'un produit phytosanitaire (contrat avec Rhône Poulenc, rapport RAP8, publication R14). Dans les deux cas, j'ai utilisé des outils de modélisation moléculaire (environnement CERIUS²) pour corroborer à l'échelle moléculaire les observations expérimentales. Ainsi, avec l'INSERM, nous avons explicité le mécanisme d'interaction de la lithostatine sur les calculs pancréatiques et avec Rhône Poulenc, nous

avons prédit par simulation la structure cristalline du produit phytosanitaire et déterminé sa morphologie selon une loi reliant l'énergie d'interaction surfacique et la vitesse de croissance cristalline d'une face en accord avec les essais de cristallisation faits dans différents solvants montrant une aptitude variable à s'agglomérer.

Ces résultats montrent combien des changements dans les phénomènes interfaciaux jusqu'à l'échelle moléculaire se répercutent à l'échelle macroscopique sur les propriétés des matériaux, sur l'apparition de cristaux, la formation d'agglomérat, C'est ainsi que j'ai proposé la thématique de la CP²AO au CNRS sur la conception intégrée de produits et de procédés assistée par ordinateur. Il s'agit de participer à un enjeu capital pour le Génie des Procédés, à savoir produire en ayant une maîtrise totale du produit et de ses propriétés. Cela passe entre autre par une meilleure connaissance et intégration des phénomènes énergétiques que j'explore avec des outils de simulation moléculaire et en collaboration avec des spécialistes capables de valider expérimentalement à l'échelle du procédé les résultats.

L'approche « produits » ci-dessous donne plus de détail mais le procédé constitue le point de départ de toute étude où la CP²AO peut être mise en œuvre, comme pour les procédés de mise en forme des solides. Dans ce domaine, le Laboratoire de Génie Chimique a une longue expérience dans l'étude et la maîtrise des conditions opératoires, notamment avec les travaux de Merhdji HEMATI et Daniel STEINMETZ du département Génie des Interfaces et des Matériaux Divisés. L'approche actuelle reste cependant fondamentalement empirique et montre ses limites lorsqu'il s'agit de rechercher rapidement un nouvel excipient spécialisé (ex. hydrophobe, hydrophile, soluble, insoluble). C'est pourquoi, dans l'été 2001 précédant la catastrophe AZF, nous avons tous trois ébauchés un plan de travail ambitieux et novateur visant à étudier des « Approches thermodynamique et de simulation moléculaire pour la prédiction des propriétés d'usage des produits pulvérulents obtenues lors des étapes d'enrobage et / ou granulation ». A l'origine destiné à la région, ce projet a reçu le soutien d'une ATIP SPI en avril 2002. Si les phénomènes généraux sont bien connus (adhésion, interactions hydrophobes, ...) et de même leur impact sur les performances du procédé et des produits finaux, leur modélisation thermodynamique reste à faire en totalité. En effet, leur prise en compte actuelle est effectuée par l'intermédiaire de paramètres globaux (tension interfaciale) ou semi globaux (paramètres de solubilité) qui, malgré leur dénomination physique, sont systématiquement obtenus empiriquement. Après les travaux de Aurélia GRATIAS que j'ai encadré sur les aspects thermodynamiques et moléculaires et ceux de Tom HANK (département Génie des Interfaces et des Matériaux Divisés) sur les aspects procédés encadré par Merhdji HEMATI, Mohammed BENALI poursuit ces travaux dans le cadre d'une thèse depuis septembre 2003 pour appréhender tous les aspects du problème. Le plan de travail est de 1 - définir des passerelles entre les paramètres physico chimiques empiriques et une simulation plus fine à l'échelle microscopique ou moléculaire ; 2 – concevoir et appliquer une méthodologie d'étude et de calcul systématique des variables prépondérantes ; 3 – exploiter les résultats pour optimiser à la fois les performances des procédés de granulation et d'enrobage et les propriétés finales des comprimés et autres solides. Cette thématique est très fortement liée à l'approche « Produits ».

4 - Approche « Produits »

Comme énoncé auparavant, la conception et la faisabilité de nombreux procédés repose sur l'analyse des propriétés thermodynamiques des produits, des réactifs, des excipients mis en œuvre. C'est le cas pour la distillation où il est nécessaire de disposer de données thermodynamiques fiables sur les constituants à séparer (équilibres liquide – vapeur ou liquide – liquide – vapeur, coordonnées critiques, présence ou absence d'azéotrope, ...). Cependant, les données expérimentales sont souvent manquantes (moins de 40000 courbes d'équilibre liquide – vapeur binaire quand la combinatoire en recense $2^{15\ 000\ 000}$ pour une seule température !), la majorité des modèles d'équilibre

liquide – vapeur actuels (équations d'état ou modèles de coefficients d'activité) sont non prédictifs et non extrapolables puisqu'ils se bornent à reproduire des données expérimentales existantes dans des plages de température et de pression données. Cela justifie l'exploration de nouvelles voies d'obtention de données thermodynamiques fiables. La simulation moléculaire en est une et mes travaux sur la prédiction d'équilibres multiphasiques démontrent sa pertinence et va même au-delà puisque la simulation moléculaire peut à terme s'ériger comme une véritable alternative à l'expérimentation (calcul de données d'équilibre à toute température ou pression) mais aussi comme un nouvel outil expérimental (calcul direct d'azéotropes) (*paragraphe a*).

Par ailleurs, la simulation moléculaire, mais aussi d'autres outils de simulation moins rigoureux mais capables de simuler des systèmes plus importants, apportent une connaissance supplémentaire des phénomènes régis par des interactions énergétiques qui se déroulent au sein des Procédés. Ainsi, ils ont leur place dans une démarche intégrée produit – procédé qui se soucie autant du respect de propriétés d'usage des produits finaux que de leur procédé d'obtention. C'est ce qui est entrepris dans l'étude de la mise en forme de produits pulvérulents (*paragraphe d*).

Une façon plus générale d'aborder cette démarche est la formulation inverse (*paragraphe b*) où l'on postule les propriétés d'usage finales et cherche le procédé et les constituants à utiliser. J'applique ce principe dans l'élaboration d'un système d'aide au choix un tiers corps et d'un procédé de distillation de façon à séparer totalement des constituants qui forment un azéotrope – (*paragraphe c*).

a Prédiction des équilibres multiphasique par simulation moléculaire

La prédiction des équilibres multiphasique par simulation moléculaire, sujet de la thèse de M. HadjKali (BDI CNRS PED) depuis 2001, permet d'aborder les deux premiers verrous scientifiques identifiés auparavant : l'obtention de modèles détaillés des interactions énergétiques et l'élaboration de techniques d'échantillonnages permettant le calcul de propriétés intéressantes pour le Génie des Procédés. La thèse contribue :

- au développement d'un modèle d'interaction générique pour la prédiction des équilibres liquide – vapeur des nitriles (publication R15, R17, congrès P13, P18, P20) qui s'intègre dans une démarche plus générale avec le Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay. Ces molécules présentent plusieurs intérêts : ce sont des molécules polaires qui font donc intervenir des interactions plus complexes que pour les alcanes. Elles permettent d'éprouver les techniques de simulation moléculaire. Par ailleurs l'acétonitrile et l'acrylonitrile sont des molécules que l'on retrouve dans l'exemple fil rouge de la thèse d'Ivonne Rodriguez-Donis et au cours de laquelle nous avons constaté l'absence de données expérimentales d'équilibre liquide – vapeur à faible pression pour les systèmes eau- acétonitrile, eau – acrylonitrile et acétonitrile - acrylonitrile. Dans un souci de minimiser le nombre de paramètres empirique au maximum, les interactions polaires intermoléculaires sont évaluées à partir de charges atomiques ponctuelles calculées en collaboration avec les spécialistes M. Mijoule et Mme Dufaure du CIRIMAT à l'aide de méthodes de mécanique quantique numérique (théorie de la fonctionnelle densité - DFT). Enfin, les paramètres empiriques que sont les paramètres ϵ et σ de Van der Waals sont déterminés en tenant compte de leur pertinence vis-à-vis de valeurs obtenues sur d'autres molécules : ainsi, le paramètre σ du carbone du groupe nitrile –CN est empirique mais il est logiquement inférieur à ceux des carbones dans les groupes CH₄, -CH₃, CH₂ et CH. Les simulations sont réalisées avec le code Gibbs gracieusement prêté par le Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay.
- l'élaboration d'une méthode de calcul direct des azéotropes. C'est un exemple de l'apport du Génie des Procédés en termes d'applications de la simulation moléculaire. Pour l'instant la mise en place de l'algorithme se fait avec un modèle simplifié de type sphères de Lennard Jones décrites par des paramètres ϵ et σ de Van der Waals. La mise en œuvre de la méthode

dans l'ensemble statistique μVT (le potentiel chimique μ , le volume global V et la température T sont imposés) nécessite un investissement important pour maîtriser les principes théoriques de la thermodynamique statistique et de la simulation moléculaire qui ne peut se faire sans le concours de spécialistes, en l'occurrence le Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay. L'application à des systèmes réels (ex. eau – acétonitrile : azéotrope homogène et eau – acrylonitrile : azéotrope hétérogène) sera la suite logique de ces travaux.

Développer un potentiel générique pour le groupe nitrile $-CN$ vient compléter la base de groupes chimiques développée sous la direction du LCP d'Orsay, dans le cadre du modèle AUA4 (Anisotropic Unified Atom). Le caractère générique du modèle est fondamental et montre l'intérêt de la simulation moléculaire. En effet, contrairement aux modèles thermodynamiques actuels de calculs d'équilibre liquide – vapeur (équations d'état ou modèles de coefficients d'activité) qui représentent la non idéalité résultant du mélange de n corps par $n(n-1)/2$ jeux de paramètres d'interactions binaires estimés sur la base de mesures expérimentales, la simulation moléculaire directe de l'équilibre liquide – vapeur entre m corps ne nécessite que m jeux de paramètres, un pour chaque corps du mélange ou mieux, ne nécessite que quelques 50 jeux de paramètres pour des groupes chimiques à partir desquels on peut reconstruire des molécules. Cette description s'affranchit des paramètres empiriques actuels et est propre à chaque corps. L'extrapolation à la prédiction d'équilibres non étudiés mais concernant des corps décrits est donc possible et pertinente, contrairement aux modèles actuels. Elle devrait permettre des économies de mesures expérimentales des propriétés d'équilibre. Notons qu'une telle démarche de contributions de groupes a été entreprise pour le modèle thermodynamique macroscopique UNIFAC depuis 1975. Efficace puisqu'elle s'affranchit des contraintes de température et dans une moindre mesure de pression sur les paramètres binaires, la méthode UNIFAC n'est cependant pas exempte des défauts inhérents à ces modèles macroscopiques évoqués plus haut : extrapolation hasardeuse, non différenciation possible des isomères.

Pratiquer la simulation moléculaire montre qu'il peut s'agir d'une véritable alternative à l'expérimentation. En effet, la simulation à l'échelle moléculaire suppose de faire des moyennes sur un ensemble statistiquement représentatif de (quelques millions) configurations du système. C'est ce qui se produit quand on mesure une grandeur : la température d'un liquide lue sur un thermomètre avec une période d'échantillonnage d'une milliseconde n'est que la moyenne des températures de millions d'états du système générées par les modes vibratoires des molécules dont la période est inférieure à la microseconde. La simulation moléculaire donne alors accès à une incertitude numérique sur les valeurs moyennes à rapprocher de l'incertitude expérimentale. En outre, des phénomènes expérimentaux sont simulés de facto : ainsi l'échange entre les phases en équilibre au voisinage du point critique est observé expérimentalement et aussi par simulation.

b Formulation inverse

Depuis longtemps la maîtrise des propriétés d'usages des produits finaux est faite *a posteriori*, une fois que le produit est sorti du procédé. A charge pour le Génie des Procédés avec l'aide des chimistes de choisir les bons réactifs et les bonnes conditions opératoires. Mais une approche inverse imaginée au milieu des années 80 est aussi intéressante : on fixe des valeurs cibles pour les propriétés d'usages finales et on cherche les meilleurs réactifs et procédés. Ainsi, on peut mieux satisfaire des contraintes extérieures puisqu'elles entrent dans les propriétés cibles : ex. produit non volatil, sans chlore, de viscosité fixée, de capacité calorifique fixée.... Cette méthodologie nécessite évidemment de disposer de banques de données de propriétés physico-chimiques ou de méthodes de contributions de groupe ou de corrélations performantes pour évaluer la valeur des propriétés cibles. C'est l'un des points faibles de la formulation inverse, notamment pour toutes les applications biologiques, multi constituants, électrolytiques, avec des isomères..., soit parce que les données sont manquantes, soit parce que les règles de mélanges sont trop simplistes, soit parce que les modèles et corrélations actuelles sont non extrapolables du fait de leur caractère macroscopique et des trop

nombreuses hypothèses sous-jacentes. Comme indiquée plus haut, la prédiction des propriétés manquantes par simulation moléculaire constitue à ce titre une alternative intéressante, par la précision des valeurs obtenues et par les capacités de généralité et d'extrapolation des modèles de mécanique moléculaire à d'autres conditions de température et de pression. Dans une telle approche, il faut faire systématiquement le lien avec le procédé afin de vérifier que le produit final satisfait les propriétés cibles. Lors du DEA de Mourad KORICHI (2002) avec l'aide de mon collègue Pascal FLOQUET, nous avons apporté une contribution originale dans la mise en œuvre d'algorithmes génétiques pour la recherche de réfrigérants alternatifs aux CFC à partir de méthodes de contributions de groupe. Cette collaboration avec l'université de Ouargla (Algérie) est en suspens faute de soutiens financiers réciproques mais une volonté commune existe de poursuivre ces travaux en simulant systématiquement le procédé puis en intégrant dans la fonction objectif d'optimisation les paramètres du procédé de façon à trouver le couple produit – procédé optimal. La taille du problème d'optimisation, la possible nécessité de marier variables discrètes et continues sont d'autres problèmes qu'on ne peut ignorer. De tels travaux ont aussi leur intérêt avec la recherche de tiers corps pour la distillation azéotropique ou d'excipient pour la mise en forme des solides qui sont évoqués ci-dessous.

c Système d'aide à la sélection de tiers corps et de procédés de distillation discontinue pour la séparation de mélanges azéotropiques

Les travaux de la thèse d'Ivonne Rodriguez-Donis ont établi des règles de faisabilité des procédés de distillation discontinue. Avec le soutien de l'ADEME et en partenariat avec Prosim, nous mettons en place un système d'aide à la sélection de tiers corps et de procédés de distillation discontinue pour la séparation de mélanges azéotropiques. La faisabilité de la distillation est directement liée aux propriétés des diagrammes de phases (valeur de la volatilité relative, présence ou non d'azéotropes, frontières de distillation, ...). Si le mélange A-B présente un azéotrope, la distillation classique est impossible. Un travail important a été réalisé pour développer une procédure systématique de sélection du meilleur procédé : balancement de pression ou distillation azéotropique qui implique la sélection du tiers corps E à ajouter à un mélange azéotropique de solvant A-B pour rendre sa séparation en A et B purs faisable par distillation discontinue. La sélection du tiers corps est basée sur l'aptitude à former des liaisons hydrogène entre les constituants d'un mélange (Stage postdoctoral d'Ivonne Rodriguez-Donis). Ainsi, on peut estimer rapidement si des azéotropes entre A-E et/ou B-E peuvent se former. Puis, un calcul rigoureux permet d'obtenir la composition azéotropique et leur nature (homogène, hétérogène). Il a nécessité de concevoir un modèle dynamique performant de calcul des équilibres multiphasiques pouvant gérer les changements de nombre de phase (stage ERASMUS et DEA de Felix Llovel, congrès P14, publication R19). Enfin, on applique les règles de sélection de tiers corps indiquant si les propriétés des diagrammes A-B-E conduisent à un procédé faisable. Chaque règle déduite de la thèse a été associée dans le cadre du projet à une séquence de procédés de distillation discontinue à mettre en œuvre pour séparer le mélange A-B initial.

Développer un tel outil pratique est important à plusieurs titres : la valorisation en partenariat avec une PME comme Prosim SA spécialisée dans la simulation de procédés est un des attributs du chercheur ; la confrontation à des problèmes réels de séparation de mélanges azéotropiques met en évidence les variables prédominantes et ouvre ainsi des perspectives de recherche. C'est ainsi que plusieurs règles – topologiquement exactes mais peu probables physiquement – ont été ôtées et que des cas non résolus se présentent et incite à étendre les règles à d'autres configurations de colonne (ex. si le constituant d'intérêt est un point de selle / a une température d'ébullition intermédiaire, les configurations rectification ou stripper sont inutiles mais une colonne avec bac intermédiaire ou une colonne extractive pourrait faire l'affaire). Le rapport intermédiaire (RAP 12) a été rédigé en juillet 2003. Un prototype logiciel est en cours de développement sous l'égide de Prosim et nécessite un dialogue constant pour définir les interfaces logicielles. Toutes les séquences de distillation proposées

par le système d'aide pourront ensuite être simulée puis optimisée avec l'outil de simulation – optimisation discuté au-dessus dans l'approche « procédés ».

d Mise en forme des solides

Cette activité est décrite dans l'approche « procédés ». Il s'agit de rationaliser le choix des excipients, des différents constituants d'un granulat en étudiant les interactions entre les couches et notamment en caractérisant l'affinité des solides entre eux.

Un exemple fictif serait la conception d'un comprimé constitué de quatre couches :

- la première a une fonction gustative. Elle doit être agréable lors de l'ingestion en bouche et être dissoute avant l'arrivée dans l'estomac (ex. un produit sucré soluble dans un milieu aqueux comme la salive),
- la deuxième en dessous doit posséder des qualités acido-basiques de telle sorte qu'elle puisse se dissoudre dans les conditions acides régnant dans l'estomac.
- la troisième en dessous ne doit pas se dissoudre dans l'estomac et avoir une affinité pour les fluides biologiques pour être transporté vers un organe cible où elle doit se dissoudre pour libérer enfin la quatrième couche cœur du comprimé, en l'occurrence un principe actif sous forme d'agglomérat.

Un tel exemple montre qu'il faut maîtriser de très nombreux paramètres physico-chimiques (propriétés de chaque couche, affinité des couches entre elles, ...), et des paramètres procédés (homogénéité des couches, épaisseur, absence d'imperfection, ...). Le challenge est de taille et montre aussi la nécessité de la collaboration entre le département Génie des Interfaces et des Matériaux Divisés et mes activités de recherche. Cette activité s'attaque pleinement au verrou scientifique concernant l'intégration des mécanismes moléculaires dans des modèles applicables pour l'étude de systèmes macroscopiques et de leurs propriétés. Le plan de travail projeté s'attache à 1 – définir des passerelles entre les paramètres physico chimiques empiriques et une simulation plus fine à l'échelle microscopique ou moléculaire ; 2 – concevoir et appliquer une méthodologie d'étude et de calcul systématique des variables prépondérantes ; 3 – exploiter les résultats pour optimiser à la fois les performances des procédés de granulation et d'enrobage et les propriétés finales des comprimés et autres solides. Mohammed BENALI poursuit ces travaux dans le cadre d'une thèse depuis septembre 2003 pour appréhender le plus possible des aspects du problème mais c'est une thématique à fort potentiel au-delà d'une thèse qui démarre.

III - AUTRES ACTIVITES

A - ACTIVITES D'ENCADREMENT, D'ANIMATION ET D'ADMINISTRATION DE LA RECHERCHE

1 - Co-encadrement de thèse

- Thèse de doctorat en cotutelle en Génie des Procédés d'Ivonne RODRIGUEZ-DONIS soutenue le 8 jan 2002. Titre : « *Nouvelle méthodes de distillation azéotropique discontinue pour la séparation de mélanges non idéaux* ». Le directeur de thèse est Xavier JOULIA.

Année	% co-direction	
Jan 1999 – Déc 1999	60%	1 ^{ère} année de thèse
Jan 2000 – Déc 2000	80%	2 ^{ème} année de thèse
Jan 2001 – Jan 2002	80%	3 ^{ème} année de thèse
Publications : 5	Congrès : 2	

- Thèse de doctorat en Génie des Procédés de Mohammed HADJKALI (BDI PED CNRS). Titre : « *Prédiction des propriétés d'équilibre liquide – vapeur pour les mélanges zéotropiques et azéotropiques par simulation moléculaire : application aux nitriles* ». Le directeur de thèse est Xavier JOULIA (département PSE). **Co-direction officialisée en octobre 2002** par l'école doctorale Génie des Procédés et de l'Environnement.

Année	% co-direction	
Oct 2001 – Oct 2002	80%	1 ^{ère} année de thèse
Oct 2002 – Oct 2003	80%	2 ^{ème} année de thèse
Oct 2003 –	80%	3 ^{ème} année de thèse
Publications : 2	Congrès : 2	

- Thèse de doctorat en Génie des Procédés de Mohammed BENALI. Titre : « *Approche thermodynamique pour la prédiction des propriétés d'usage des produits pulvérulents lors des étapes d'enrobage et de granulation* ». Le directeur de thèse est Merhdji HEMATI (département Génie des Interfaces et des Matériaux Divisés).

Année	% co-direction	
Oct 2003 –	50%	1 ^{ère} année de thèse

- Thèse de doctorat en cotutelle en Génie des Procédés de Viktoria Varga. Titre : « *Etude de la distillation discontinue extractive dans une configuration de colonne avec un décanteur intermédiaire* ». Le directeur de thèse est Michel MEYER (département Réaction Mélange Séparation).

Année	% co-direction	
Oct 2003 –	50%	1 ^{ère} année de thèse

J'ai aussi contribué à d'autres thèses au sein de l'équipe Analyse Fonctionnelle des Procédés : thèse de Raphaële THERY (MRT) et de Bouchra BELAISSAOUI (MRT) sur la distillation réactive.

2 - Encadrement de stages recherche

Dans le cadre de mes activités au sein de l'équipe Analyse Fonctionnelle des Procédés, je participe à l'encadrement et à la formation de stagiaires.

Année	Niveau	% co-direction	Durée	Contexte
98-99	stagiaire 3 ^{ème} A Ingénieur	100%	3 mois	stage recherche Jessika WENEMARK
99-00	stagiaire ERASMUS	50%	6 mois	stage recherche Jari MARCI
	stagiaire ERASMUS	30%	9 mois	stage recherche Mike CHAPLEE
00-01	stagiaire ERASMUS	100%	6 mois	stage recherche Jordi CASADEVALL
	stagiaire DEA	100%	6 mois	stage DEA Mohammed HADJKALI
01-02	stagiaire ERASMUS	60%	5 mois	stage recherche Felix LLOVELL
	stagiaire DEA	100%	6 mois	stage DEA Abdelkadher BENHALIMA
	stagiaire DEA	100%	6 mois	stage DEA Mourad KORICHI
02-03	stagiaire DEA	100%	6 mois	stage DEA Felix LLOVELL
	stagiaire PAI	100%	1 mois	stage Viktoria VARGA
	stagiaire ingénieur	100%	2 mois	stage recherche Youssef LAZRAK
	ATER	100%	6 mois	Aurélia GRATIAS
	PostDoc	100%	3 mois	Ivonne RODRIGUEZ-DONIS
	Postdoc	100%	14 mois	Silvere MASSEBEUF

3 - Animation : responsabilités au sein de PROGEP, association pour la promotion du Génie des Procédés

Depuis mai 2000, je suis trésorier de l'association loi 1901 PROGEP, association pour la promotion du Génie des Procédés. Depuis mai 2002, j'en suis le directeur exécutif.

PROGEP a notamment pour tâche de s'occuper de l'organisation de manifestations scientifiques. Dans ce cadre, j'ai coordonné la mise en place d'un serveur WEB permettant de réaliser l'inscription et la soumission de contributions via internet et de faciliter la gestion des événements. Cette association est un élément précieux du rayonnement du Laboratoire de Génie Chimique en permettant à ses membres d'organiser des manifestations sans s'occuper de la logistique et ainsi pouvoir se consacrer exclusivement aux aspects scientifiques.

Mon implication a contribué à ma nomination récente en accord avec le directeur du Laboratoire de Génie Chimique comme directeur exécutif de PROGEP qui compte 3 salariés. Une échéance importante en 2005 sera l'organisation par PROGEP pour le compte du Laboratoire de Génie Chimique du congrès français de Génie des Procédés, manifestation bisannuelle rassemblant l'ensemble de la communauté française de Génie des Procédés (env. 1000 participants). D'ici là, avec les membres du bureau de l'association, nous négocions la poursuite des activités de Progép au sein du Service d'Action Commerciale et Industrielle de l'INPT.

B - ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT ET DE DIFFUSION

1 - Diffusion : conception de systèmes d'information / WEB

Depuis plusieurs années, je suis impliqué dans plusieurs projets de site WEB. Les outils internet et plus généralement les systèmes d'information peuvent être des moyens efficaces de gestion quotidienne des laboratoires et des écoles. Ils permettent notamment d'assurer la visibilité du laboratoire, sa promotion, une diffusion interne et externe de l'information. Mais l'un des facteurs de réussite est de disposer de compétences permanentes : de type informatique pour la maintenance et la mise en place, de type relationnel pour assurer la recherche de l'information et une mise à jour de qualité.

- WEB ENSIACET, Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques
 - définition de la structure du site en concertation avec la cellule communication de l'ENSIACET
 - correspondant pour le web ENSIACET du Laboratoire de Génie Chimique
 - correspondant pour le web ENSIACET du département Procédés et Systèmes du Laboratoire de Génie Chimique
- WEB Laboratoire de Génie Chimique
 - gestion du projet et Coordination de la création d'un nouveau système d'information (web extranet, intranet, serveur interne) pour le Laboratoire de Génie Chimique. Depuis juin 2003, le nouveau site est en ligne à l'adresse : <http://lgc.inp-toulouse.fr>
 - participation à la maintenance de l'architecture serveur – base de données des publications du web LGC. Interface php - MySQL
- WEB serveur de congrès PROGEP
 - conception et maintenance d'une architecture serveur – base de données pour la gestion des congrès : inscription et soumission des textes en ligne, administration et secrétariat sur une base de donnée MySQL. Interface php – html – MySQL. Cet outil sera notamment employé et amélioré pour le congrès pluriannuel GFGP2005, principale manifestation française en Génie des Procédés qui est organisée par le Laboratoire de Génie Chimique.

2 - Enseignement

La transmission du savoir est essentielle dans ma carrière de chercheur. Les bénéficiaires sont des étudiants mais aussi des stagiaires en recherche, des nouveaux doctorants ou des non spécialistes auxquels il faut expliquer les concepts, les besoins et les résultats de nos recherches. Cela m'aide notamment dans la rédaction de projets scientifiques et dans l'encadrement de stagiaires français et étrangers.

Etablissement :

1. I.U.P. Environnement, Université de Provence (AIX-MARSEILLE I),
2. ENS CACHAN, CACHAN, Préparation à l'agrégation de Physique, option Procédés physico-chimiques,
3. Université Paul Sabatier, TOULOUSE, Préparation à l'agrégation de Physique, option Procédés physico-chimiques,
4. INPT/ENSIACET, Cycle ingénieur

5. INPT/ENSIACET, Cycle de formation continue.
6. INSA Toulouse, Cycle n+1
7. EMAC, Cycle Ingénieur

Discipline :

- Travaux pratiques d'installations pilotes de Génie des Procédés (4)
- Conception et modélisation de procédés assistée par ordinateur (1, 2, 3)
- Simulation moléculaire (4)
- Informatique et Procédés : Flash diphasique (4)
- Modélisation et simulation de l'extraction liquide – liquide (5)
- Thermodynamique appliquée aux systèmes industriels (6)
- Procédé de séparation solide – liquide (7)

Niveau : Nombre d'heure en	93-96	96-97	97-98	98-99	99-00	00-01	01-02	02-03
- 2 ^{ème} cycle (1,2,3,4,6,7)	63 h	92 h	92 h	37 h	62,5 h	63 h	72 h	99 h
- 3 ^{ème} cycle (5)	-	-	-	-	6,5 h	7 h	-	-

Par ailleurs, je participe chaque année au jury du concours TIPE (Travaux d'Initiative Pratique Encadré) qui est inclus dans de nombreux concours d'écoles d'ingénieurs. A cet effet, j'ai conçu plusieurs sujets destinés aux scientifiques non spécialistes que sont les candidats ingénieurs :

- TIPE 2000 : thème général : Terre et espace. Sujet : Les volcans de glaces sur les satellites d'Uranus.
- TIPE 2001 : thème général : Modélisation. Sujet : Estimation des paramètres d'interaction binaire pour les modèles de représentation des équilibres liquide – vapeur.
- TIPE 2003 : thème général : contrôle – optimisation / discret – continu. Sujet : Fonctionnement d'une colonne de distillation discontinue. Analyse d'une expérience.

C - ACTIONS DE VALORISATION

1 - Contrats – conventions industrielles de recherche

- **Contrat industriel avec Rhône-Poulenc Agro sur la formulation d'un produit phytosanitairemars 1998**

Montant : 30 kF Durée : 3 mois Rôle : réalisation

Résultats : 1 publication (R14), 1 rapport (RAP 8).

Etude expérimentale et étude théorique avec la simulation moléculaire pour établir la structure cristalline du produit, définir sa morphologie d'équilibre et l'effet d'additifs.

- **Contrat avec l'INSERM pour comprendre l'inhibition de la croissance des calculs pancréatiques par une protéine naturellejuin 1998**

Montant : 25 kF Durée : 3 mois Rôle : réalisation

Résultats : 1 publication (R5), 1 rapport (RAP 7).

Protéine naturelle, la lithostathine prévient l'apparition des cristaux de calcite mais se dégrade rapidement sous l'action d'hydrolases. L'étude théorique à l'échelle moléculaire de l'interaction protéine-calcite par simulation dynamique a permis d'établir les propriétés de futures protéines synthétiques inhibitrices et non hydrolysables.

- **Contrat avec ELF ATOCHEM sur la simulation statique d'une unité de distillation hétéroazéotropique industrielle septembre 1998**

Montant : 50 kF Durée : 6 mois Rôle : co-réalisation et suivi

Résultats : 2 publications (R6, R9), 1 chapitre d'ouvrage (ChOuv 1), 1 rapport (RAP 9).

Etude de cas pour aider à la compréhension du fonctionnement d'une unité de distillation hétéroazéotropique industrielle présentant des dysfonctionnements. Cette étude a mobilisé deux personnes. Elle a débouché sur l'acquisition d'un savoir faire pérennisé par la thèse d'Ivonne RODRIGUEZ-DONIS.

- **Obtention d'une bourse ANVAR « Aide aux jeunes pour l'innovation technologique » sur la simulation dynamique de colonnes de distillation discontinue de mélanges hétérogènes septembre 1999**

Montant : 20 kF Durée : 3 mois Rôle : gestion et encadrement

Résultats : 1 rapport (RAP 10).

Cette action s'inscrit dans le cadre de la thèse d'Ivonne RODRIGUEZ-DONIS sur la distillation extractive discontinue de mélanges hétérogènes. Avec la bourse ANVAR, il s'agit d'étendre les fonctionnalités de ProSimBATCH pour pouvoir traiter des mélanges hétérogènes. ProSimBATCH est un logiciel commercial de simulation des colonnes de distillation discontinue commercialisé par la société ProSim SA.

Le travail a consisté à modéliser et à formuler les fonctionnalités désirées d'un décanteur multiphasique sous forme d'équations. La partie concernant l'intégration des équations et des modèles dans le code est sous traitée à la société ProSim SA grâce à l'aide de l'ANVAR.

- **Action ATIP SPI : « Approches thermodynamique et de simulation moléculaire pour la prédiction des propriétés d'usage des produits pulvérulents obtenues lors des étapes d'enrobage et / ou granulation » avril 2002**

Montant : 101 k€ Durée : > 24 mois Rôle : gestion, réalisation, encadrement

Résultats : 1 rapport (RAP 11).

Cette action est un nouveau challenge pour ancrer les outils de simulation moléculaire dans l'approche multi-échelle de Génie des Procédés. On cherche à mieux prédire et maîtriser les phénomènes énergétiques impliqués dans les processus d'enrobage et de granulation afin de mieux satisfaire les cahiers des charges initiaux. Ce projet est réalisé en collaboration avec les équipes contacteurs gaz – liquide (département Réaction Mélange Séparation-LGC) et granulation – enrobage (département Génie des Interfaces et des Matériaux Divisés-LGC) du Laboratoire de Génie Chimique.

- **Convention ADEME – Laboratoire de Génie Chimique – PROSIM suite à Appel à projets R&D Procédés industriels de transformation ADEME 2001-2002 « Conception et conduite optimale d'unités "durables" de régénération de solvants par distillation discontinue » juillet 2002**

Montant : 206 k€ Durée : 24 mois Rôle : gestion, réalisation, encadrement

Résultats : 1 rapport (RAP 12) ; 2 prototypes logiciels d'aide à la sélection de procédé de distillation et d'entraîneur et de simulation – optimisation de séquences de distillation.

Cette action a pour but de valoriser les travaux de la thèse d'Ivonne Rodriguez-Donis sur la distillation extractive discontinue de mélanges hétérogènes sous la forme d'un progiciel d'aide à la sélection de tiers corps et de procédé économe en énergie pour la régénération de solvant. Une avancée scientifique originale concerne la conception d'un simulateur – optimisateur de séquences de colonnes de distillation. Ce projet est réalisé en collaboration avec la société Prosim SA.

Budget total : 639 k€.

2 - Implication directe dans des collaborations internationales

- **Programme européen ALFA décembre 1998**

Programme d'échange Europe – Amérique latine et Amérique du sud pour la formation par la recherche. A permis le financement de la thèse en cotutelle d'Ivonne Rodriguez-Donis.

Partenaires : Laboratoire de Génie Chimique (SPI – Toulouse), CAPEC (Danemark),
 Université de Santiago de Compostelle (Espagne), CQF (La Havane, CUBA),
 Plaquiipi (Argentine)

Financement : bourses d'études

Durée : 4 ans

Rôle : participation

Retombées : 5 publications (R7, R8, R10, R11, R12), 2 congrès (P9, P10), une thèse en cotutelle

- **Programme CNRS France – Cuba 2001**

Programme sur la « Conception, modélisation et optimisation de procédés discontinus en chimie fine et pharmaceutique ». A permis de poursuivre la collaboration avec Ivonne Rodriguez-Donis.

Partenaires : Laboratoire de Génie Chimique (SPI – Toulouse), CQF (La Havane, CUBA),

Financement : missions

Durée : 1 an

Rôle : rédaction et participation

Retombées : 1 publication (R18), 3 congrès (P12, P15, P21)

- **Programme PAI BALATON France – Hongrie..... 2001**

Programme sur « l'étude expérimentale et théorique de nouveaux procédés semicontinus pour la séparation/récupération de solvants ». A permis de tisser des liens qui ont débouché sur la préparation de deux thèses en cotutelle entre les deux laboratoires (Viktoria VARGA et Csaba STEGER). Deux bourses du gouvernement français ont été obtenues.

Partenaires : Laboratoire de Génie Chimique (SPI – Toulouse), CAPEC (Danemark), Université de Santiago de Compostelle (Espagne), CQF (La Havane, CUBA), Plaqui (Argentine)

Financement : missions

Durée : 2 ans

Rôle : rédaction, participation, coordination

Retombées : 1 publication (R16), 3 congrès (P16, P17, P19), deux thèses en cotutelle

3 - Organisation de manifestations scientifiques

- **Comité d'organisation de SIMO 2002 (24-25 octobre 2002)**

Colloque national sur les systèmes d'information, la modélisation, l'optimisation et la commande en Génie des Procédés

- **Responsabilités dans l'association PROGEP**

Cf page 22.

4 - Transfert de technologie

- **MEXTAR® version 1.0.** Un logiciel convivial pour la prévision de la stabilité tartrique des vins développé avec la Chambre d'Agriculture de la Gironde **septembre 1997**
- **Demande d'agrément** d'un inhibiteur tartrique auprès de la Communauté Européenne avec la Chambre d'Agriculture de la Gironde **juin 1997**
- **MEXTAR® version 2.0.1** avec la Chambre d'Agriculture de la Gironde et la société LAFFORT **juillet 2003**
- **Prototype de système d'aide à la sélection de tiers corps et de procédés de distillation discontinue pour la séparation de mélanges azéotropiques** avec Prosim SA..... **décembre 2003**

IV - PRODUCTION SCIENTIFIQUE

Le Tableau ci-dessous résume l'ensemble de la production scientifique depuis le début de ma carrière.

Depuis 5 ans, et mon entrée au CNRS, j'ai consacré un effort important à la valorisation des résultats sous la forme de publications dans des revues internationales, dans des congrès internationaux mais aussi sous la forme de logiciels de simulation (Mextar, outil de prévision de la stabilité des vins ; système d'aide au choix d'un procédé de distillation).

La soumission de projets auprès d'instances nationales et internationale prend une part importante de mon temps. Néanmoins, c'est un exercice de réflexion et de synthèse indispensable qui, lorsqu'il est couronné de succès comme en 2002 (ATIP CNRS, ADEME) constitue un soutien précieux de l'activité de recherche.

Rubrique	Année	91	92	93	94	95	96	97	98	99	00	01	02	03*	Total*
	Statut	Mast.Sci.	S.N.	Thèse			ATER		CNRS						
I	Revue à comité de lecture					1	2	1			2	5	2	5 (1)	18 (1)
II	Conférences invitées dans les congrès		Oral		1			1					3	3	8
			Plénière										1		1
III	Proceedings à comité de lecture			1	1		2	2		1	2	1	5	5(1)	20 (+1)
IV	Brevets														
V	Publication dans des revues sans comité de lecture														
VI	Communications à des congrès, symposium						2		1						3
VII	Séminaires, workshop													3	3
VII	Chapitres dans les ouvrages													1	1
IX	Livres et ouvrages		1				1							1	3
X	Logiciels							1						1 (1)	2 (1)
XI	Autres (rapport de contrats industriels, projets nationaux et internationaux)		2	1	1	1		1	3	1	3	4	3	2 (2)	22 (2)

* prévision entre parenthèse

Tableau 5 - Résumé de la production scientifique

I - REVUES A COMITE DE LECTURE

- R1 R. SIRBU, V. GERBAUD**
The determination of the ionic coefficient of thermodynamic activity in aqueous solutions of electrolytes using selective electrodes.
Analele Univ. « Ovidius » Constantza, Seria Inginerie, Vol VI, 78-82, 1995
- R2 V. GERBAUD, N. GABAS, J. BLOUIN, C. LAGUERIE**
Nucleation Studies of Potassium Hydrogen Tartrate in Model Solutions and in Wine.
Journal of Crystal Growth, 166, 172-178, 1996
- R3 V. GERBAUD, N. GABAS, J. BLOUIN, S. VIDAL, M. MOUTOUNET, P. PELLERIN**
Effect of Wine Polysaccharides on the Nucleation of Potassium Hydrogen Tartrate in Model Solutions.
Transactions of the Institution of Chemical Engineers, 74 (A), 782-790, 1996
- R4 V. GERBAUD, N. GABAS, J. BLOUIN, S. VIDAL, M. MOUTOUNET, P. PELLERIN**
Effet des polysaccharides du vin sur la cristallisation du bitartrate de potassium dans des solutions modèles et dans les vins.
Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin, 31 (2), 65-83, 1997
- R5 V. GERBAUD, D. PIGNOL, E. LORET, J.A. BERTRAND, Y. BERLAND, J.C. FONTECILLA-CAMPS, J.P. CANSELIER, N. GABAS, J.M. VERDIER**
Mechanisms of Calcite Crystal Growth Inhibition by the N-terminal Undecapeptide of Lithostathine.
Journal of Biological Chemistry, 275 (2), 1057-1064, 2000
- R6 M. ALLIET-GAUBERT, X. JOULIA, V. GERBAUD, C. MISCHLER, M. PONS, P. SEREPEYRIGAIN**
Methodology to get Process Operating Paths and Multiple Steady States.
AIDIC Conference Series, 5, 27-35, 2000
- R7 RODRIGUEZ-DONIS, E. PARDILLO-FONTDEVILLA, V. GERBAUD, X. JOULIA**
Synthesis, Experiments and Simulation of Heterogeneous Batch Distillation Processes.
Comput. Chem. Eng., 4-6, 799-806, 2001
- R8 RODRIGUEZ-DONIS, V. GERBAUD, X. JOULIA**
Entrainer Selection Rules for the Separation of Azeotropic and Close Boiling Point Mixtures by Homogeneous Batch Distillation.
Ind. Chem. Eng. Res., 40 (12), 2729-2741, 2001
- R9 M.A. GAUBERT, V. GERBAUD, X. JOULIA, P. SEREPEYRIGAIN, M. PONS**
Analysis and Multiple Steady-states of an Industrial Heterogeneous Azeotropic Distillation.
Ind. Chem. Eng. Res., 40 (13), 2914-2924, 2001
- R10 RODRIGUEZ-DONIS, V. GERBAUD, X. JOULIA**
Heterogeneous Entrainer Selection Rules for the Separation of Azeotropic and Close Boiling Point Mixtures by Heterogeneous Batch Distillation.
Ind. Chem. Eng. Res., 40 (20), 4935-4950, 2001

- R11 RODRIGUEZ-DONIS, V. GERBAUD, X. JOULIA**
Middle Vessel Heterogeneous Batch Distillation of an Azeotropic Mixture.
Comput. Aided Chem. Engin., **9**, 499-504, **2001**
- R12 RODRIGUEZ-DONIS, V. GERBAUD, X. JOULIA**
Feasibility of Heterogeneous Batch Distillation Processes.
AIChE Journal, **48** (6), 1168-1178, **2002**
- R13 DEVATINE, V. GERBAUD, N. GABAS, J. BLOUIN**
Maîtrise de l'acidité des vins et des précipitations tartriques : Le logiciel MeXtar.
Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin, **36** (2), 77-90, **2002**
- R14 J.P. VORS, V. GERBAUD, N. GABAS, J.P. CANSELIER, N. JAGEROVIC, M.L. JIMENO, J. ELGUERO**
The structure of the agrochemical fungicidal 4-Chloro-3-(3,5-dichloropheny)-1H-pyrazole, RPA 406194 and related compounds.
Tetrahedron, **59**(4), 555-560, **2003**
- R15 M. HADJ-KALI, V. GERBAUD, X. JOULIA, A. BOUTIN, P. UNGERER, C. MIJOULE, J.ROQUES**
Application of molecular simulation in the Gibbs Ensemble to predict liquid-vapor equilibrium curve of acetonitrile.
Comput. Aided Chem. Engin., **14**, 653-658, **2003**
- R16 RODRIGUEZ-DONIS, V. GERBAUD, Z. LELKES, J. ACOSTA-ESQUIJAROSA, K. PAPP, E. REV, X. JOULIA, Z. FONYO**
Separation of an Azeotropic Mixture by Heterogeneous Extractive Continuous Distillation.
Chemical Engineering Transactions, **3**, 355-360, **2003**
- R17 M.K. HADJ-KALI, V. GERBAUD, X. JOULIA, M. LAGACHE, A. BOUTIN, P. UNGERER, C. MIJOULE, C. DUFAURE**
Prediction of liquid-vapor equilibrium by molecular simulation in the Gibbs ensemble: application to nitriles.
Chemical Engineering Transactions, **3**, 1399-1404, **2003**
- R18 RODRIGUEZ-DONIS, J. ACOSTA ESQUIJAROSA, V. GERBAUD, X. JOULIA**
Heterogeneous Batch Extractive Distillation of Minimum Boiling Azeotropic Mixtures.
Accepté pour publication par *AIChE Journal*, **2003**
- R19 R. THERY, F. LLOVELL, X. MEYER, V. GERBAUD, X. JOULIA**
Modelling of a dynamic multiphase flash: the positive flash. Application to the calculation of ternary diagrams.
Soumis à *AIChE Journal*, **2003**

II - CONFERENCES INVITEES DANS DES CONGRES

Présentations orales

- PO1 V. GERBAUD en collaboration avec N. GABAS, J. BLOUIN, C. LAGUERIE**
Les sels tartriques dans les vins : I. solubilité et sursaturation.
Symposium Entretiens Scientifiques LALLEMAND, Toulouse, 8 avril 1994, **1994**
- PO2 V. GERBAUD en collaboration avec N. GABAS, J. BLOUIN, P. COSTESEQUE**
Habit Modification of Potassium Hydrogen Tartrate in Hydroalcoholic Solutions containing Additives.
Congrès "1st European Congress of Chemical Engineering (ECCE 1)" (Florence, I, 4-7/5/1997), **1997**
- PO3 V. GERBAUD en collaboration avec I. RODRIGUEZ-DONIS, X. JOULIA**
Faisabilité et politiques de reflux de la distillation discontinue hétérogène de mélanges ternaire et quaternaire dans une colonne de distillation avec un bac intermédiaire.
congrès "Systèmes d'Information, Modélisation, Optimisation, Commande en Génie des Procédés (SIMO 2002)" (Toulouse, Fr, 25-26/10/02), **2002**
- PO4 V. GERBAUD en collaboration avec F. LLOVELL, R. THERY, X. MEYER, X. JOULIA**
Computation of heterogeneous residue curves maps through the dynamic simulation of a V, L, LV, LL or LLV stage using a single formulation : the positive flash model.
congrès "Systèmes d'Information, Modélisation, Optimisation, Commande en Génie des Procédés (SIMO 2002)" (Toulouse, Fr, 25-26/10/02), **2002**
- PO5 V. GERBAUD en collaboration avec R. THERY, X. MEYER, X. JOULIA**
Dynamic Simulation of a V, L, VL, LL or VLL stage using a single formulation: the positive flash model.
congrès "Systèmes d'Information, Modélisation, Optimisation, Commande en Génie des Procédés (SIMO 2002)" (Toulouse, Fr, 25-26/10/02), **2002**
- PO6 V. GERBAUD en collaboration avec M. HADJKALI, X. JOULIA, M. LAGACHE, A. BOUTIN, P. UNGERER, C. MIJOLE, C. DUFAURE**
Prediction of liquid-vapor equilibrium by molecular simulation in the Gibbs ensemble: application to nitriles.
congrès "IChcap 6" (Pise, Italie, 8-11/06/03), **2003**
- PO7 V. GERBAUD en collaboration avec I. RODRIGUEZ-DONIS, Z. LELKES, J. ACOSTA-ESQUIJAROSA, K. PAPP, E. REV, X. JOULIA, Z. FONYO**
Separation of an Azeotropic Mixture by Heterogeneous Extractive Continuous Distillation.
congrès "IChcap 6" (Pise, Italie, 8-11/06/03), **2003**
- PO8 V. GERBAUD en collaboration avec M. HADJKALI, X. JOULIA, A. BOUTIN, P. UNGERER, C. MIJOLE, J.ROQUES**
Application of molecular simulation in the Gibbs Ensemble to predict liquid-vapor equilibrium curve of acetonitrile.
Congrès "Escape 13" (Lappeenranta, Finlande, 1-4/06/03), **2003**

Conférences plénières

- CP1** **Conférence plénière V. GERBAUD en collaboration avec M. HADJKALI, X. JOULIA, A. BOUTIN, P. UNGERER**
 Application de la simulation moléculaire en Génie des Procédés : prédiction des équilibres liquide - vapeur par simulation moléculaire dans l'ensemble de Gibbs.
 congrès "Systèmes d'Information, Modélisation, Optimisation, Commande en Génie des Procédés (SIMO 2002)" (Toulouse, Fr, 25-26/10/02), **2002**

III - PROCEEDINGS A COMITE DE LECTURE

- P1** **M.C. COOK, V. GERBAUD**
 A Theoretical Study of the Non-Bridging Oxygen Hole Center Defect in SiO₂.
AIChE 1992 Annual Meeting, Miami Beach, Paper 41f, 1993
- P2** **N. GABAS, B. RATSIMBA, V. GERBAUD**
 Les sels tartriques dans les vins : I. solubilité et sursaturation.
Conférence orale – Entretiens Scientifiques LALLEMAND, n°3, "La microbiologie des vins mousseux. La stabilisation des vins ; mécanismes et évaluation.", 95-98 (8 avril 1994), 1994
- P3** **V. GERBAUD, N. GABAS, J. BLOUIN, C. LAGUERIE**
 Evaluation potentiométrique du potassium libre dans des solutions hydroalcooliques et dans les vins.
Oenologie 1995 5ème Symposium International d'Oenologie, Editions TecDoc, Paris (Bordeaux, F, 15-17/6/1995), 626-631, 1996
- P4** **N. GABAS, V. GERBAUD, P. COSTESEQUE, B. ROBILLARD**
 Crystallization of Potassium Hydrogen Tartrate induced by Calcium Tartrate in Model Solutions of Wines.
Actes du congrès "13th Symposium on Industrial Crystallization" (Toulouse, F, 17-19/9/1996), Vol. 1, 343-348, 1996
- P5** **V. GERBAUD, N. GABAS, J. BLOUIN, P. COSTESEQUE**
 Habit Modification of Potassium Hydrogen Tartrate in Hydroalcoholic Solutions containing Additives.
Conférence orale – Actes du congrès "1st European Congress of Chemical Engineering (ECCE 1)" (Florence, I, 4-7/5/1997), Vol. 2, 1527-1530, 1997
- P6** **V. GERBAUD, N. GABAS, J. BLOUIN**
 Nouvelle méthode d'évaluation de la stabilisation tartrique des vins par le calcul de la sursaturation.
Actes du congrès "1st Symposium In Vino Analytica Scientia" (Bordeaux, F, 12-14/6/1997), 448-451, 1997
- P7** **N. GABAS, V. GERBAUD, J.P. CANSELIER, J.M. VERDIER**
 Molecular Dynamics Simulation of Interactions between the N-terminal Part of Lithostathine and Calcite, Main Component of Pancreatic Stone .
 CD-Rom de "13th International Congress of Crystal Growth (ICCG XIII)" (Cambridge, UK, 2-5/10/99), 8 pages, **1999**

- P8 M. ALLIET-GAUBERT, X. JOULIA, V. GERBAUD, C. MISCHLER, M. PONS, P. SERE-PEYRIGAIN**
Methodology to get process operating paths and multiple steady states.
Actes du congrès "4th Italian Conference on Chemical and Process Engineering (ICheap4)" (Florence, I, 2-5/5/99), vol. I, 111-114, **2000**
- P9 I. RODRIGUEZ-DONIS, E. PARDILLO-FONTDEVILA, V. GERBAUD, X. JOULIA**
Synthesis, experiments and simulation of a heterogeneous batch distillation process.
Actes du congrès "10th European Symposium on Computer Aided Process Engineering (ESCAPE 10)" (Florence, I, 7-10/5/00), 1123-1128, **2000**
- P10 I. RODRIGUEZ-DONIS, V. GERBAUD, X. JOULIA**
Middle Vessel Heterogeneous Batch Distillation of an Azeotropic Mixture.
Actes du congrès "11th European Symposium on Computer Aided Process Engineering (ESCAPE 11)" (Kolding, DK, 26--29/5/01), 499-504, **2001**
- P11 R. THERY, V. GERBAUD, X.M. MEYER, X. JOULIA**
Dynamic Simulation of a V, L, VL, LL or VLL stage using a single formulation: the positive flash model.
Conférence orale – Actes du congrès "12th European Symposium on Computer Aided Process Engineering (ESCAPE 12)" (La Haye, PB, 26--29/5/02), **2002**
- P12 I. RODRIGUEZ-DONIS, V. GERBAUD, X. JOULIA**
Faisabilité et politiques de reflux de la distillation discontinue hétérogène de mélanges ternaire et quaternaire dans une colonne de distillation avec un bac intermédiaire.
Conférence orale – Actes du congrès "Systèmes d'Information, Modélisation, Optimisation, Commande en Génie des Procédés (SIMO 2002)" (Toulouse, Fr, 25-26/10/02), **2002**
- P13 M. HADJKALI, V. GERBAUD, X. JOULIA, A. BOUTIN, P. UNGERER**
Application de la simulation moléculaire dans l'ensemble de gibbs pour la prediction des équilibres liquide – vapeur de l'acetonitrile dans le but de déterminer des paramètres energetiques generiques pour le groupement nitrile au sein du modele AUA.
Conférence orale – Actes du congrès "Systèmes d'Information, Modélisation, Optimisation, Commande en Génie des Procédés (SIMO 2002)" (Toulouse, Fr, 25-26/10/02), **2002**
- P14 F. LLOVELL, R. THERY, V. GERBAUD, X. MEYER, X. JOULIA**
Computation of heterogeneous residue curves maps through the dynamic simulation of a V, L, LV, LL or LLV stage using a single formulation : the positive flash model.
Conférence orale – Actes du congrès "Systèmes d'Information, Modélisation, Optimisation, Commande en Génie des Procédés (SIMO 2002)" (Toulouse, Fr, 25-26/10/02), **2002**
- P15 I. RODRIGUEZ-DONIS, J. ACOSTA-ESQUIJAROSA, E. PARDILLO FONDEVILA, V. GERBAUD, X. JOULIA**
Heterogeneous Entrainers In Extractive Batch Distillation Processes.
Actes du congrès "EQUIFASE 2002" (Sao Paulo, Brésil, 10/02), **2002**
- P16 V. VARGA, Z. LELKES, E. REV, V. GERBAUD**
Homoazeotropic Distillation of Maximum Boiling Azeotropes in a Batch Rectifier with Light Entrainer.
Actes du congrès "MKN'03" (Veszprem, Hongrie, 08-10/04/03), **2003**

- P17 Z. LELKES , I. RODRIGUEZ-DONIS , A. LOVÁSZ, K. PAPP, V. GERBAUD, E. REV**
Feasibility studies of heterogeneous extractive distillation process.
Actes du congrès "MKN'03" (Veszprem, Hongrie, 08-10/04/03), **2003**
- P18 M. HADJ-KALI, V. GERBAUD, X. JOULIA, A. BOUTIN, P. UNGERER, C. MIJOLE, J.ROQUES**
Application of molecular simulation in the Gibbs Ensemble to predict liquid-vapor equilibrium curve of acetonitrile.
Conférence orale – Actes du congrès "Escape 13"éditeurs : Kraslawski A., Turunen I. ISBN 0-444-51368-X (Lappeenranta, Finlande, 1-4/06/03), **2003**
- P19 I. RODRIGUEZ-DONIS, V. GERBAUD, Z. LELKES, J. ACOSTA-ESQUIJAROSA, K. PAPP, E. REV, X. JOULIA, Z. FONYO**
Separation of an Azeotropic Mixture by Heterogeneous Extractive Continuous Distillation.
Conférence orale – Actes du congrès "IChcap 6" éditeur : Pierucci S. ISBN 88-900775-2-2 (Pise, Italie, 8-11/06/03), **2003**
- P20 M.K. HADJ-KALI, V. GERBAUD, X. JOULIA, M. LAGACHE, A. BOUTIN, P. UNGERER, C. MIJOLE, C. DUFAURE**
Prediction of liquid-vapor equilibrium by molecular simulation in the Gibbs ensemble: application to nitriles.
Conférence orale – Actes du congrès "IChcap 6" éditeur : Pierucci S. ISBN 88-900775-2-2 (Pise, Italie, 8-11/06/03), **2003**
- P21 I. RODRIGUEZ-DONIS, V. GERBAUD, J. ACOSTA-ESQUIJAROSA, G. PARA SANTOS, J.C. ALVAREZ D'LEON, X. JOULIA**
Empleo de agentes separadores heterogeneos para la separacion de mezclas no ideales mediante metodos no convencionales de destilacion discontinua.
Soumis à "CAIP 2003" (Puebla, Mexique, 20-23/10/03), **2003**

IV - BREVETS

- -

V - PUBLICATION DANS DES REVUES SANS COMITE DE LECTURE

- -

VI - COMMUNICATION A DES CONGRES, SYMPOSIUM

- CS1 R. VILCU, R. SIRBU, V. GERBAUD**
The Determination of the Ionic Coefficient of Thermodynamic Activity in Aqueous Solutions of Electrolytes using Selective Electrodes.
Communication au "XIIIth Conference on Analytical Chemistry" (Craiova, Roumanie, 23-25/5/1996), **1996**
- CS2 V. GERBAUD, N. GABAS, J. BLOUIN, S. VIDAL, M. MOUTOUNET, P. PELLERIN**
Effect of Grape Polysaccharides on the Crystallization of Potassium Hydrogen Tartrate in Model Solution.
Communication au "Plant Polysaccharide Symposium" (Nantes, France, 17-19/7/1996), **1996**

- CS3 V. GERBAUD, J.P. CANSELIER, N. GABAS, J.M. VERDIER**
Inhibition de la croissance de la calcite par la partie N-terminale de la lithostathine : étude par simulation moléculaire
Comm. 8ème Journée de la Société Française de Chimie "Grand Sud-Ouest" (PAU, France, 27/11/98), **1998**

VII - SEMINAIRES, WORKSHOP

- SW1 V. GERBAUD, M. HADJ-KALI, X. JOULIA**
The interest of Molecular Simulation for the Prediction of Liquid – Vapor Equilibrium. Application to nitriles.
Séminaire CAPE - FORUM (Toulouse, France, 22-23/02/2003), **2003**
- SW2 V. GERBAUD**
Nouveaux outils d'analyse et de conception de procédés de distillation continue et discontinue non réactive.
Workshop « Distillation » (Toulouse, France, 04/03/2003), **2003**
- SW3 V. GERBAUD**
Mieux comprendre et maîtriser la physico-chimie aux interfaces dans la production des poudres, granulés et comprimés.
Séminaire CNRS Sciences pour l'ingénieur (Fréjus, France, 25-28/05/2003), **2003**

VIII - CHAPITRES DANS LES OUVRAGES

- ChOuv1 V. GERBAUD, M. ALLIET-GAUBERT, X. JOULIA, M. PONS**
Etude d'une unité de distillation hétérogène industrielle : analyse, modélisation et simulation.
Livre à paraître " *Méthodes du Génie des procédés : études de cas*", **2003**

IX - LIVRES ET OUVRAGES

- LIV1 Master of Science « Study of the Electronic Structure of the Nonbridging Oxygen Hole Center Defect in Amorphous Silica using a Density Functional Method»mai 1992**
- LIV2 Thèse de doctorat en Génie des Procédés « Détermination de l'état de sursaturation et effet des polysaccharides sur la cristallisation du bitartrate de potassium dans les vins »octobre 1996**
- LIV3 CPAO sur CD-ROM – outil multimédia didacticiel de formation à la Conception des Procédés Assistée par Ordinateur. Copyright INPT 2002 décembre 2002**

X - LOGICIELS

- LOG1 MEXTAR® Un logiciel convivial pour la prévision de la stabilité tartrique des vins développé avec la Chambre d'Agriculture de la Girondeseptembre 1997**

- LOG2 MEXTAR® 2.0** Logiciel de prévision de la stabilité tartrique des vins et de simulation des opérations d'acidification et de désacidification des vinsjuillet 2003
- LOG3 Prototype de système d'aide à la sélection de tiers corps et de procédés de distillation discontinue pour la séparation de mélanges azéotropiques** avec Prosim SAdécembre 2003

XI - AUTRES

RAPPORTS LIES A DES CONTRATS INDUSTRIELS

- RAP1 V. GERBAUD**
Modélisation de la fermentation alcoolique.
Etude avec la société LALLEMAND, **1992**
- RAP2 B. CASTANIER, V. GERBAUD, F. LAMADON, P. STREHAIANO**
Gestion de la fermentation alcoolique.
Compte-rendu d'activités du Pôle de Recherches Œnologiques de Midi-Pyrénées, **1992**
- RAP3 V. GERBAUD, J. BLOUIN**
Rapport annuel d'activités de la Fédération Départementale des Centres d'Etudes et d'Information Œnologiques de Gironde, **1993**
- RAP4 V. GERBAUD, J. BLOUIN**
Rapport annuel d'activités de la Fédération Départementale des Centres d'Etudes et d'Information Œnologiques de Gironde, **1994**
- RAP5 V. GERBAUD, J. BLOUIN**
Rapport annuel d'activités de la Fédération Départementale des Centres d'Etudes et d'Information Œnologiques de Gironde, **1995**
- RAP6 V. GERBAUD, J. BLOUIN, N. GABAS**
La CMC: inhibiteur de la cristallisation du bitartrate de potassium dans les vins.
Demande d'agrément déposée auprès de la Communauté Européenne, **1997**
- RAP7 V. GERBAUD, H. CANO, N. GABAS, J.P. CANSELIER**
Mécanismes d'interactions protéine – calculs pancréatiques.
Contrat INSERM, **1998**
- RAP8 V. GERBAUD, N. GABAS, J.P. CANSELIER**
Cristallisation d'un produit phytosanitaire. Etude de la formulation.
Contrat Rhône-Poulenc Agrochimie, **1998**
- RAP9 V. GERBAUD, M. ALLIET GAUBERT, X. JOULIA**
Modélisation et simulation d'une unité industrielle de distillation hétéroazéotropique.
Contrat ELF – ATOCHEM, **1998**
- RAP10 V. GERBAUD, I. RODRIGUEZ-DONIS, X. JOULIA**
Simulation dynamique de colonnes de distillation discontinue de mélanges hétérogènes.
Contrat ANVAR, **2000**

RAP11 V. GERBAUD, M. HEMATI, D. STEINMETZ, A. GRATIAS, M. HANK

Physico-chimie de la mise en œuvre des produits pulvérulents

Rapport intermédiaire du projet ATIP-2002, **2003****RAP12 V. GERBAUD, I. RODRIGUEZ-DONIS, X. JOULIA, O. BAUDOUIN, A. VACHER**

Conception d'un système d'aide à la sélection d'entraîneur et de procédés de distillation discontinue de mélanges azéotropiques

Rapport intermédiaire du projet ADEME - PROSIM, 269 pages, 10 juillet **2003****PROJETS NATIONAUX ET INTERNATIONAUX****PROJ1 Action Concertée Incitative Blanche 1999**

Calcul d'équilibres liquide – vapeur par simulation moléculaire

Partenaires : Laboratoire de Génie Chimique (Toulouse).

Participation : - rédaction
- coordination du projetRésultat : **rejeté lors de la dernière phase de sélection****PROJ2 Action Concertée Incitative "Jeunes chercheurs" 2000**Simulation Moléculaire des Phénomènes d'Interfaces en Génie des Procédés. Application pour la prédiction des équilibres multiphasiques de mélanges polaires (**SIMoL_Φ_GEP**)

Partenaires : Laboratoire de Génie Chimique (Toulouse), LCPMA (Orsay), Institut Français du Pétrole.

Participation : - rédaction
- coordination du projetRésultat : **rejeté lors de la dernière phase de sélection****PROJ3 Projet Européen AZEO ; programme « Competitive and Sustainable Growth » ; Action clé « Produits, procédés et organisations innovantes », Action de recherche « L'usine Moderne » , déposé le 31 mars **2000****Advanced design and operation of environmentally benign AZEOTropic distillation systems.

Partenaires européens : France (2), Royaume Unis (2), Hongrie (4). L'INPT/Laboratoire de Génie Chimique est contractant principal

Participation : - rédaction (30% du projet)

Résultat : **refusé. Manque d'implication des industriels****PROJ4 Appel à proposition SPI "Jeune équipe" 2001**Simulation Moléculaire Appliquées en Génie des Procédés. (**SIMAGEP**)

Partenaires : Laboratoire de Génie Chimique (SPI - Toulouse), LCPMA (SC - Orsay), Institut Français du Pétrole, LIMHP (SPI - Orsay), LPT (SPM - Orsay).

Participation : - rédaction
- coordination du projetRésultat : **rejeté**

PROJ5 Action Concertée Incitative “Jeunes chercheurs” 2001

Simulation MoLéculaire Appliquées en GEnie des Procédés. Distillation réactive et équilibres liquide – liquide – vapeur réactifs

Partenaires : Laboratoire de Génie Chimique (Toulouse), LCPMA (Orsay), Institut Français du Pétrole.

Participation : - rédaction
- coordination du projet

Résultat : **rejeté**

PROJ6 PAI (Programme d'Action Intégré) Franco – Hongrois BALATON 2001

Etude expérimentale et théorique de nouveaux procédés semicontinus pour la séparation/récupération de solvants

Partenaires : Laboratoire de Génie Chimique (SPI – Toulouse, France), BUTE University (Budapest, Hongrie)

Participation : - rédaction
- coordination du projet côté français

Budget : **110 k€**

Résultat : **accepté**

PROJ7 Appel coopération CNRS France – Cuba 2001

Conception, modélisation et optimisation de procédés discontinus en chimie fine et pharmaceutique.

Partenaires : Laboratoire de Génie Chimique (SPI – Toulouse), CQF (La Havane, CUBA)

Participation : - rédaction
- coordination du projet : Anne Marie Wilhelm

Budget : **NA : 2 mois de missions financés**

Résultat : **accepté**

PROJ8 Appel à projets Recherche et Développement. Procédés industriels de transformation ADEME 2001-2002

ADEME - PROSIM : Conception et conduite optimale d'unités "durables" de régénération de solvants par distillation discontinue.

Partenaires : Laboratoire de Génie Chimique (SPI – Toulouse), Prosim SA (Toulouse)

Participation : - rédaction
- coordination du projet côté Laboratoire de Génie Chimique

Budget : **639 k€**

Résultat : **accepté**

PROJ9 Appel à proposition SPI 2002 ; ATIP Jeunes Chercheurs

Approches thermodynamique et de simulation moléculaire pour la prédiction des propriétés d'usage des produits pulvérulents obtenues lors des étapes d'enrobage et / ou granulation.

Partenaires : Laboratoire de Génie Chimique (SPI – Toulouse)

Participation : - rédaction
- coordination du projet

Budget : **101 k€**

Résultat : **accepté**

PROJ10 Appel d'offres 2002 : CMEP (Comité mixte interuniversitaire franco-algérien)

Conception couplée produits – procédés assistée par ordinateur (CP²AO) : formulation et applications.

Partenaires : Laboratoire de Génie Chimique (SPI – Toulouse), Université de Ouargla (Algérie)

Participation : - rédaction
- coordination du projet : Pascal Floquet

Budget : **25 k€**

Résultat : **rejeté**

PROJ11 Appel coopération CNRS France – Cuba 2003

Conception, modélisation et optimisation de procédés discontinus en chimie fine et pharmaceutique.

Partenaires : Laboratoire de Génie Chimique (SPI – Toulouse), CQF (La Havane, CUBA)

Participation : - rédaction
- coordination du projet : Anne Marie Wilhelm

Budget : **2 mois de missions**

Résultat : **déposé le 30 septembre 2003**

PROJ12 Appel européen programme ALFA II CNRS France – Cuba 2001

Programme d'échange europe – Amérique latine et Amérique du sud pour la formation par la recherche.

Partenaires : Laboratoire de Génie Chimique (SPI – Toulouse), CAPEC (Danemark), UC Londres (Royaume Uni), Université de Santiago de Compostelle (Espagne), CQF (La Havane, CUBA), Université de San Paolo (Brésil), Plaquiipi (Argentine)

Participation : - rédaction des programmes de recherche France – Cuba et France - Brésil
- coordination du projet : Anne Marie Wilhelm

Budget : **missions, bourses de thèse et**

Résultat : **déposé le 30 octobre 2003**

V - CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES DE RECHERCHE

La distillation, un procédé archaïque ? Au sein de la communauté scientifique française et plus généralement européenne où tout ce qui touche à la chimie occupe une place dévalorisée, la distillation connaît un regain d'intérêt comme le démontrent mes travaux et ceux sur la distillation réactive de mes collègues de l'équipe Analyse Fonctionnelle des Procédés (Xuan Meyer, Xavier Joulia, Pascal Floquet), d'autres équipes du laboratoire (Michel Meyer, Michel Prévost du département Réaction Mélange Séparation) ainsi qu'avec des collègues de l'ENSGTI (Jean Michel Reneaume, Pau). Si l'on note une certaine désaffection du milieu industriel pour la recherche en distillation, c'est en partie parce que des aides à la conception, des outils de simulation et d'optimisation des nouveaux modes opératoires n'existent pas encore. En effet, la distillation est et restera le procédé le plus performant en termes de qualité de la séparation de liquides. Son omniprésence dans les procédés industriels en témoigne. De plus, cette efficacité est de plus en plus intéressante dans un contexte de réduction des déchets/sous produits et de valorisation, de traitement, de recyclage des liquides (solvants, eau ...). Enfin, de nombreux mélanges ont été considérés comme non séparable par distillation comme lorsque le constituant d'intérêt est un point de selle / a une température d'ébullition intermédiaire alors que les procédés existents (distillation extractive, distillation dans une colonne avec un bac intermédiaire) mais restaient très peu étudiés.

Orientés vers la conception, la modélisation, la simulation et l'expérimentation de procédés de distillation nouveaux en termes de configurations, de modes opératoires et prise en compte des systèmes hétérogènes, mes travaux contribuent à étendre le champ d'application de ce procédé et reçoivent le soutien actif d'organismes comme l'ADEME qui promeut l'amélioration énergétique des procédés et la recherche de solutions performantes pour la régénération de solvants.

L'avenir industriel de la distillation est évident si les outils de Génie des Procédés existent car la qualité des séparations que l'on obtient est sans rivale parmi les procédés (membranes exceptées) et devient incontournable dans de nombreuses branches où le recyclage prend le pas sur l'élimination des déchets qui prévalait jusqu'alors.

En outre, la complexité intrinsèque de la modélisation et de la simulation des procédés de distillation (multiphasique, simulation dynamique, systèmes creux et de grande taille) en a toujours fait un laboratoire pour la mise en œuvre d'outils de modélisation et de simulation qui peuvent être appliqués à bien d'autres procédés. Pour preuve, l'ensemble des travaux de l'équipe Analyse Fonctionnelle des Procédés dirigée par Xavier Joulia depuis 15 ans et plus généralement du département Procédés et Systèmes du Laboratoire de Génie Chimique (qui intègre également les équipes optimisation et génie industriel) ont concerné la distillation sans ou avec réaction mais aussi des procédés de réacteurs biologiques, de polymérisation, de cristallisation, de production brassicole, de production de yaourt, A travers la distillation, c'est une expertise de modélisation et de simulation unique en France qui perdure au sein du Laboratoire de Génie Chimique. Sa reconnaissance dépasse les frontières comme en témoignent les nombreuses collaborations européennes et internationales, avec la Hongrie, l'Espagne, la Suisse, l'Algérie et Cuba en ce qui me concerne.

L'amélioration des procédés de mise en forme de produits pulvérulents passe par une meilleure compréhension de l'impact sur les propriétés d'usage finales des conditions opératoires et des propriétés des corps impliqués. C'est l'objet de l'approche thermodynamique et de simulation moléculaire pour la prédiction des propriétés d'usage des produits pulvérulents obtenues lors des étapes d'enrobage et / ou granulation. C'est pour moi une thématique de recherche récente mais qui met à profit l'expérience que j'acquière par ailleurs en modélisation moléculaire et en thermodynamique et aussi les bases acquises lors de ma thèse en cristallisation et des deux années

d'ATER qui ont suivie. En terme d'approche « procédés », ce sujet d'étude n'est pas concrétisé puisqu'il faut d'abord se focaliser sur l'approche « produits ». C'est un sujet d'étude à long terme bien au-delà de la thèse qui démarre en septembre 2003. Exemple typique de la CP²AO, il illustre bien la transversalité de mes recherches. Même si l'affectation à un département est logique et nécessaire, la CP²AO ne peut se développer qu'avec des collaborations intra laboratoire et extra laboratoire qui font intervenir des spécialistes, surtout si l'on veut employer des techniques de simulation moléculaire dont les fondements théoriques sont peu familiers pour les gens de Génie des Procédés.

L'approche « Produits » est fondamentale dans le sens où elle peut permettre de répondre aux problèmes posés en Génie des Procédés à savoir la fabrication de produits à propriétés d'usages contrôlées. Cela peut être obtenir une pureté maximale comme en distillation selon le tiers corps choisi, des fonctionnalités précises comme pour les comprimés pharmaceutiques. La formulation inverse propose une démarche pour l'instant limitée à la formulation de produits. Il faut l'étendre systématiquement à la formulation intégrée de produits – procédés. A ce titre les outils de simulation moléculaire ont un avenir certain car au côté de leur utilisation pour l'obtention de données physico-chimiques, ils sont appelés à devenir des outils de découverte et d'étude des phénomènes qui se déroulent en Génie des Procédés.

Deux indices confortent le formidable potentiel des outils de simulation moléculaire en Génie des Procédés :

- Depuis mars 2001, le prestigieux *Journal of Chemical Engineering Data* accepte les articles contenant des résultats uniquement obtenus à partir de simulation numériques. Or les données physico-chimiques sont indispensables à toutes les étapes de la vie d'un procédé, de la faisabilité, conception, dimensionnement à la construction, opération et démantèlement du procédé.
- Comme l'indique des auteurs réputés ; De Pablo J.J. et Escobedo F.A., 'Molecular Simulations in Chemical Engineering: Present and Future, *AIChE Journal*, 48 (12), 2716-2721, 2002 ; il n'y a pas de limitations 'techniques' à l'utilisation de la simulation moléculaire. Les problèmes de taille, d'échantillonnage, de qualité des modèles d'interaction énergétiques se résorbent de plus en plus grâce à l'amélioration de la puissance des ordinateurs, à l'invention de méthodes de Monte Carlo 'intelligentes' et à la combinaison de modèles quantiques mécanique moléculaire. En outre les limites 'physiques' (taille trop petite, température, pression) n'existent pas contrairement à ce qui se passe pour l'expérimentation habituelle.

La poursuite des collaborations au sein du laboratoire ou bien à l'échelle internationale ou bien avec des milieux professionnels est indispensable pour mener à bien des projets d'envergure et explorer l'ensemble des aspects des problèmes. Un autre aspect des collaborations est de partager efficacement des moyens humains qui se font de plus en plus rares au vu de la désaffection globale des étudiants pour la recherche en général et pour la recherche scientifique en particulier comme l'indique le nombre décroissant de candidats DEA ou stagiaires ingénieurs qui choisissent de faire un stage recherche.

Actuellement, je consacre ½ de mon temps de recherche à l'axe procédé et autant à l'axe produit. Les retombées scientifiques sont inégales puisque l'approche produit est récente et arrive juste à maturité pour permettre des publications tandis que l'approche procédé, notamment en distillation génère une valorisation importante du fait de son ancienneté et de la richesse des avancées réalisées. Cependant l'approche produit et son intégration en Génie des Procédés sous le chapeau de la CP²AO est l'activité qui a le plus fort potentiel de développement et de retombées scientifiques et industrielles. Les industries pharmaceutique ou chimique sont concernées par les procédés de mise en forme des solides et par la distillation. Pourtant, l'écho rencontré par mes recherches et en particulier l'utilisation d'outils de simulation moléculaire n'a pas toujours la portée qu'on pourrait souhaiter. Est-ce une frilosité de la part des industriels enchaînés par une omniprésente recherche de la rentabilité à court terme ? Est-ce une désaffection du monde industriel pour la R&D ? Est-ce notre recherche qui reste

trop fondamentale et ne débouche pas assez vite sur des outils prêts à l'emploi ? Mon expérience récente dans le projet avec l'ADEME et Prosim montre que le développement de tels outils nécessite de sacrifier quelques principes scientifiques pour trouver des solutions applicables : des quelques 500 règles de sélection de tiers corps exhaustives publiées à la suite de la thèse d'Ivonne Rodriguez-Donis, à peine plus de 200 ont été implantées dans le progiciel, les autres éliminées faute d'une existence réelle prépondérante. On pourrait imaginer une solution de réconciliation entre les mondes industriels et scientifiques dans la constitution de plate forme de transfert technologique à but lucratif dans le domaine de la simulation de procédés comme cela existe pour d'autres domaines du Génie des Procédés plus expérimentaux. Alors, l'un des risques de voir la recherche fondamentale, par essence à long terme, se dévaloriser pour coller à des préoccupations à court terme serait atténué.

Mais les activités de recherche ne doivent pas exister isolément. Les « autres activités » (encadrement, enseignement, gestion administrative de Progep) sont aussi importantes. Elles concourent à maintenir l'infrastructure qui permet de faire de la recherche et à transmettre et donc à faire vivre les connaissances acquises.

HABILITATION A DIRIGER LES RECHERCHES

Vincent GERBAUD

PARTIE B – ACTIVITES DE RECHERCHE

VI - APPROCHE « PROCEDES » : OUTILS CONCEPTUELS POUR LA DISTILLATION

La distillation est l'une des méthodes de séparation les plus utilisées industriellement et on la rencontre dans près de 85% des procédés chimiques industriels. Sans équivalent vis-à-vis de la pureté atteignable pour les produits finaux, cette opération unitaire exige cependant une consommation d'énergie élevée car elle nécessite de vaporiser un liquide de façon à favoriser un échange liquide – vapeur au sein de la colonne à distiller. En outre son fonctionnement devient complexe dès lors que l'on est en présence de systèmes hétérogènes (présentant une démixtion entre deux phases liquide ex. eau - huile) ou que l'on s'intéresse à son fonctionnement en régime transitoire, prédominant en distillation discontinue. Il est donc important de d'attacher une attention particulière à la recherche de conditions opératoires optimales pour des unités de distillation existantes et à l'exploration de nouvelles et de meilleures conditions opératoires.

L'utilisation de l'habituelle colonne de distillation en configuration rectification (l'équivalent de l'alambic) ne permet pas de séparer les mélanges présentant un azéotrope ou dont les composants ont des volatilités voisines. C'est pourtant un cas très fréquent, qui peut heureusement se résoudre soit en cherchant une valeur de pression qui élimine l'azéotrope, soit par l'addition d'un tiers corps (l'entraîneur). Dans cette optique, trois importantes pistes de recherches en distillation existent : la distillation homoazéotropique (dont un cas spécial est la distillation extractive), la distillation hétéroazéotropique et la distillation réactive. Trois types d'opérations sont distinguées : la distillation continue (ex. une colonne de fractionnement pétrochimique), la distillation discontinue (l'alambic) et la distillation semi continue ou distillation discontinue extractive. Les études réalisées dans le cas d'une distillation en fonctionnement continu sont très nombreuses, mais pour les cas de distillation discontinue ou semi-continue, de nombreuses questions restent en suspens. Or la distillation discontinue ou semi continue sont des procédés de purification fondamentale pour les industries chimiques et parachimiques à haute valeur ajoutée (pharmacie, chimie fine, ...). Leurs caractères dynamique et hybride ajoutent un degré de complexité supplémentaire par rapport à la distillation continue et justifient pleinement son intérêt en termes de thème d'étude scientifique pouvant faire sauter des verrous scientifiques reconnus.

La distillation est basée sur un certain nombre de notions essentielles : équilibre liquide – vapeur, isovolatilité, diagrammes de phases, courbes de résidu, analyse infini – infini, analyse locale de stabilité des profils de compositions, Ces notions servent à l'analyse de la faisabilité d'un procédé de distillation qui avec la prise en considération de mélanges hétérogène sont présents dans les recherches sur la distillation que j'encadre.

I - PRINCIPE DE LA DISTILLATION

La distillation est la principale opération unitaire utilisée pour la séparation et la purification des mélanges de constituants chimiques dans un état liquide ou vapeur. Elle est basée sur l'aptitude des composés chimiques à passer sous l'action de la chaleur de l'état liquide à l'état de gaz/vapeur lorsqu'ils atteignent leur température d'ébullition. On distingue

- la distillation continue, adaptée pour les forts tonnages des industries de la chimie lourde et pétrochimique et fonctionnant en régime permanent.
- la distillation discontinue utilisée pour les produits à forte valeur ajoutée dans l'industrie pharmaceutique et fonctionnant en régime transitoire. Lorsqu'une alimentation continue est ajoutée, on parle alors de distillation semi-continue.

L'essentiel de mes recherches concerne la distillation discontinue. Connue depuis au moins 2000 ans (ex. l'appareil du bouilleur de crû servant à produire liqueurs et autres boissons riches en éthanol), la distillation discontinue est un procédé de séparation des mélanges de liquides qui fonctionne en régime transitoire selon le principe suivant : on chauffe continuellement un mélange placé initialement dans un récipient appelé simplement bouilleur. La composition du mélange évolue en permanence du fait de l'évaporation pratiquement séquentielle de ses composés selon leur température d'ébullition. Sur l'alambic du bouilleur de crû, au dessus du récipient où est placé le mélange, on distingue un long tube au bout duquel est récupéré la précieuse liqueur après refroidissement dans un serpentin. Dans une colonne à distiller, ce tube est matérialisé par une colonne cylindrique et le serpentin par le condenseur. La figure 1 schématise une colonne de distillation discontinue.

Le mélange stocké dans le bac S est d'abord introduit dans le bouilleur B au moyen d'une pompe, en ouvrant la vanne V_0 et constitue alors la charge à distiller. Puis, la vanne V_0 est fermée et le bouilleur est chauffé (résistance électrique, tube où circule de la vapeur d'eau V_E , ...). Lorsque la température d'ébullition du mélange est atteinte, une vapeur sort du bouilleur et s'élève dans la colonne où on a constamment de la vapeur en équilibre avec du liquide. La vapeur qui arrive en haut de colonne est introduite dans le condenseur, un échangeur de chaleur où elle est condensée en un liquide grâce à de l'eau froide qui circule dans le condenseur et capte la chaleur véhiculée par la vapeur. Le liquide obtenu est scindé en deux courants : l'un des courants (D) est soutiré puis refroidi avant d'être dirigé vers un bac de recette (R_i) et devient le distillat ; l'autre courant (L) est renvoyé / refluxé dans la colonne. Le liquide refluxé redescend dans la colonne vers le bouilleur tout en échangeant de la matière avec la vapeur qui monte. L'ajout d'internes (plateaux ou garnissage structuré) dans la colonne permet de favoriser les échanges entre les courants liquide et vapeur et ainsi d'enrichir la vapeur en composé le plus volatil tandis que le liquide s'enrichit en composé le moins volatil [STI 98 ; DOH 01]. Noter que le reflux existe aussi dans le tube de l'alambic puisque la vapeur chaude se condense au contact de la paroi du tube qui est à une température plus basse. La présence de la colonne ou du tube de l'alambic est donc un facteur décisif pour accroître la pureté du distillat en composé le plus volatil. En augmentant le débit de reflux de la colonne, on pourra ainsi augmenter à loisir la pureté du distillat, mais au détriment du débit de distillat qui diminue d'autant. Le procédé s'arrête lorsqu'il n'y a plus de mélange dans le bouilleur ou, plus généralement, lorsqu'une certaine condition est satisfaite, portant par exemple sur la quantité récupérée dans un bac de distillat, la pureté dans un bac de distillat, la température dans le bouilleur.

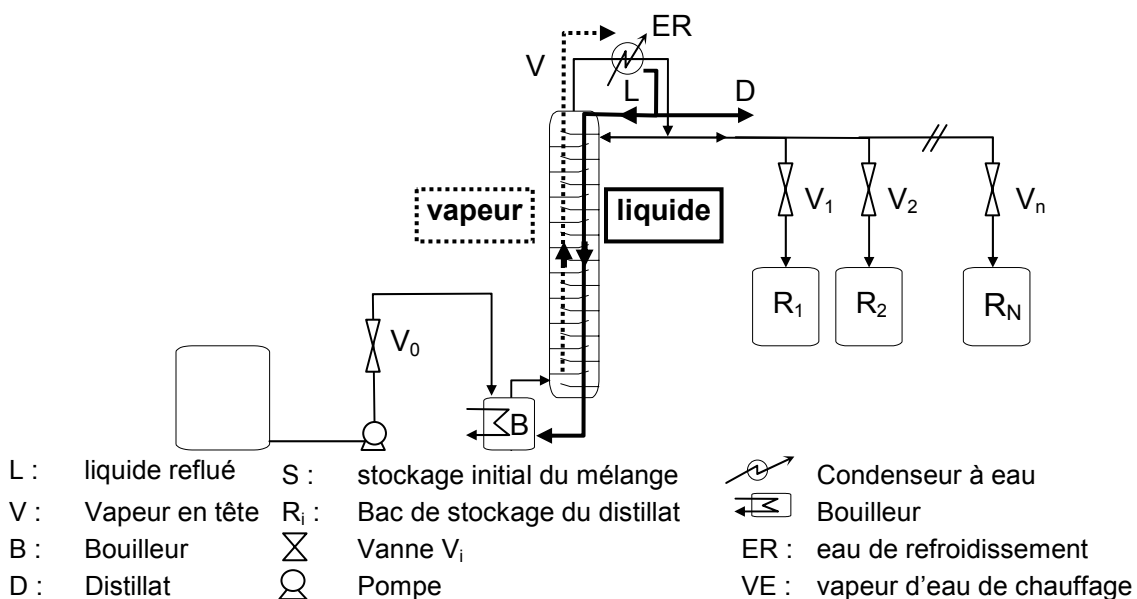


Figure 1. Schéma de principe de la distillation discontinue.

Composés	Masse molaire (g/mol)	Température d'ébullition sous pression atmosphérique (°C)
Méthanol	32	64,5
Ethanol	46	78,5
n-Propanol	60	97,8
Butanol-1	74	117,0
Acétone / propanone	58	56,5
Butanone	72	79,3
Eau	18	100,0

Tableau 1. Quelques composés chimiques et leurs températures d'ébullition

Comme le montre le tableau 1, la température d'ébullition des composés chimiques est assez bien corrélée avec leur masse molaire pour une même famille chimique (ex. : les alcools primaires) : les composés légers ont des températures d'ébullition basses (ils sont volatils) et l'inverse pour les lourds. L'eau reste une exception notable.

En général, on souhaite récupérer avec une bonne pureté certains des composés du mélange à distiller. Les mélanges à distiller contiennent généralement quelques produits très volatils en faible quantité. Ces produits qui distillent les premiers sont envoyés dans le bac de recette R_1 jusqu'à ce que la composition du distillat atteigne la valeur désirée pour le premier composé A que l'on souhaite obtenir avec une bonne pureté. Le distillat est alors envoyé dans le réservoir R_2 , et cela aussi longtemps que sa composition reste convenable. Du fait de l'épuisement de la colonne en produits volatils et en composé A, le distillat s'enrichit ensuite en produits moins volatils et on dirige habituellement une coupe intermédiaire dans un autre bac de recette R_3 . Le deuxième composé intéressant B, par ordre de volatilité décroissante, arrive ensuite dans la vapeur de tête à une pureté suffisante pour être dirigé vers R_4 , et ainsi de suite jusqu'à R_N . On peut avoir ainsi un nombre assez important de fractions pures, que l'on appelle aussi les cœurs, et de fractions intermédiaires, que l'on appelle tête pour la première et queue ou culot pour la dernière à distiller. Il est exceptionnel que l'on dépasse dix fractions. Par définition, le résidu est la fraction qui reste dans le bouilleur à la fin.

La classification selon la température d'ébullition comme celle du tableau 1 ne permet pas de déterminer avec certitude l'ordre de sortie des produits dans les bacs de distillat. En effet, les mélanges à distiller se comportent souvent de façon non idéale et sont susceptibles de former un azéotrope, mélange de composition connue associés à une température d'ébullition caractéristique et défini par une composition identique à l'état liquide ou gazeux. Les mélanges azéotropiques homogènes ne présentent qu'une seule phase liquide tandis que les mélanges azéotropiques hétérogènes comportent au moins deux phases liquides et la condition d'égalité des compositions liquide et vapeur de l'azéotrope hétérogène concerne alors la composition globale des phases liquides [STI 98 ; DOH 01 ; KIV 03].

La séparation de mélanges de constituants chimiques formant des azéotropes par distillation est délicate à mettre en oeuvre notamment parce qu'il est impossible de séparer le mélange azéotropique dans une colonne à distiller fonctionnant de façon classique : en effet, le mélange azéotropique est généralement le plus volatil et sort dans le distillat à la place d'un constituant pur. Pour remédier à cela, on peut ajouter un tiers corps (appelé solvant ou entraîneur) qui a une affinité plus prononcée pour l'un des constituants du mélange azéotropique que pour l'autre, de façon à « entraîner / extraire » le premier avec lui [WID 96 propose une revue de la distillation azéotropique ; STI 98 ; DOH 01].

II - EQUILIBRE LIQUIDE - VAPEUR

La distillation est fondée sur le principe d'un échange entre un liquide descendant et une vapeur montante. Le contact se fait sur des plateaux ou dans un garnissage. L'échange entre les deux phases est régi par des lois de transfert de matière qui donnent lieu à des modèles dits de « non équilibre ». Mais une approximation extrêmement courante consiste à dire que le temps de contact entre les phases est suffisamment élevé pour supposer qu'il existe un équilibre entre les phases liquide et vapeur [STI 98]. D'un point de vue thermodynamique, l'équilibre se traduit par l'égalité des fugacités de chaque constituant du mélange dans chacune des phases [DEN 81 ; VID 93 ; HIL 02 ; KIV 03]. Le développement mathématique de cette formulation conduit pour chaque constituant i du mélange à écrire l'équation :

$$y_i = K_i \cdot x_i \tag{1}$$

où K_i est la constante d'équilibre. Elle dépend de la température, de la pression et des fractions molaires x_i et y_i . Différents cas se présentent :

- Dans le cas de mélanges comportant des constituants polaires (eau, alcools, cétones, aldéhydes, ... où les interactions intermoléculaires sont importantes), la description des propriétés de la phase liquide par un modèle thermodynamique macroscopique de coefficient d'activité et de celles de la vapeur par une équation d'état permettent d'explicitier la constante d'équilibre :

$$y_i = \frac{\gamma_i(T,P,x_i) \cdot f_i^{0L}(T,P)}{\phi_i^V(T,P,y_i) \cdot P} \cdot x_i \tag{2}$$

Approche par coefficient d'activité

où P est la pression, f_i^{0L} la fugacité de l'état liquide dans un état standard de référence, γ_i est le coefficient d'activité de la phase liquide et ϕ_i^V le coefficient de fugacité de la phase vapeur.

f_i^{0L} peut se décomposer encore en un produit de la pression de vapeur saturante $P_i^0(T)$, d'un Coefficient de fugacité vapeur du corps pur i à la température du système et à la pression de vapeur saturante du constituant, et d'un troisième terme correctif dépendant de la pression, le facteur de Poynting : $f_i^{0L} = P_i^0 \cdot \phi_i^{OV}(T, P_i^0) \cdot E^{V_i^{0L}/RT(P-P_i^0)}$

- Dans le cas de mélanges de constituants peu polaires (hydrocarbures, ...) la phase liquide est aussi décrite par une équation d'état et l'équation 1 s'explicitie :

$$y_i = \frac{\phi_i^L(T,P,x_i)}{\phi_i^V(T,P,y_i)} \cdot x_i \tag{3}$$

Approche par équation d'état

Dans l'hypothèse d'un gaz parfait (i.e. pas d'interactions intermoléculaires), ϕ_i^V le coefficient de fugacité de la phase vapeur est égal à 1.

- Si de plus on suppose que le mélange est idéal, tous les coefficients d'activité et de fugacité γ_i ou ϕ_i^L sont égaux à 1 et f_i^{0L} est égal à la pression de vapeur saturante $P_i^0(T)$ on retrouve alors l'expression de la loi de Raoult décrivant l'équilibre liquide – vapeur de mélange idéal :

$$y_i = \frac{P_i^0(T)}{P} \cdot x_i \tag{4}$$

Loi de Raoult

III - AZÉOTROPIE

L'azéotropie caractérise le comportement d'un mélange non idéal dans lequel les interactions intermoléculaires provoquent la formation d'un mélange pour lequel les compositions des deux phases liquide et vapeur sont égale : $x_i = y_i$. Sa température d'ébullition est bien définie et soit supérieure à celle des constituants initiaux du mélange (azéotrope à température de bulle maximale) soit inférieure (azéotrope à température de bulle minimale).

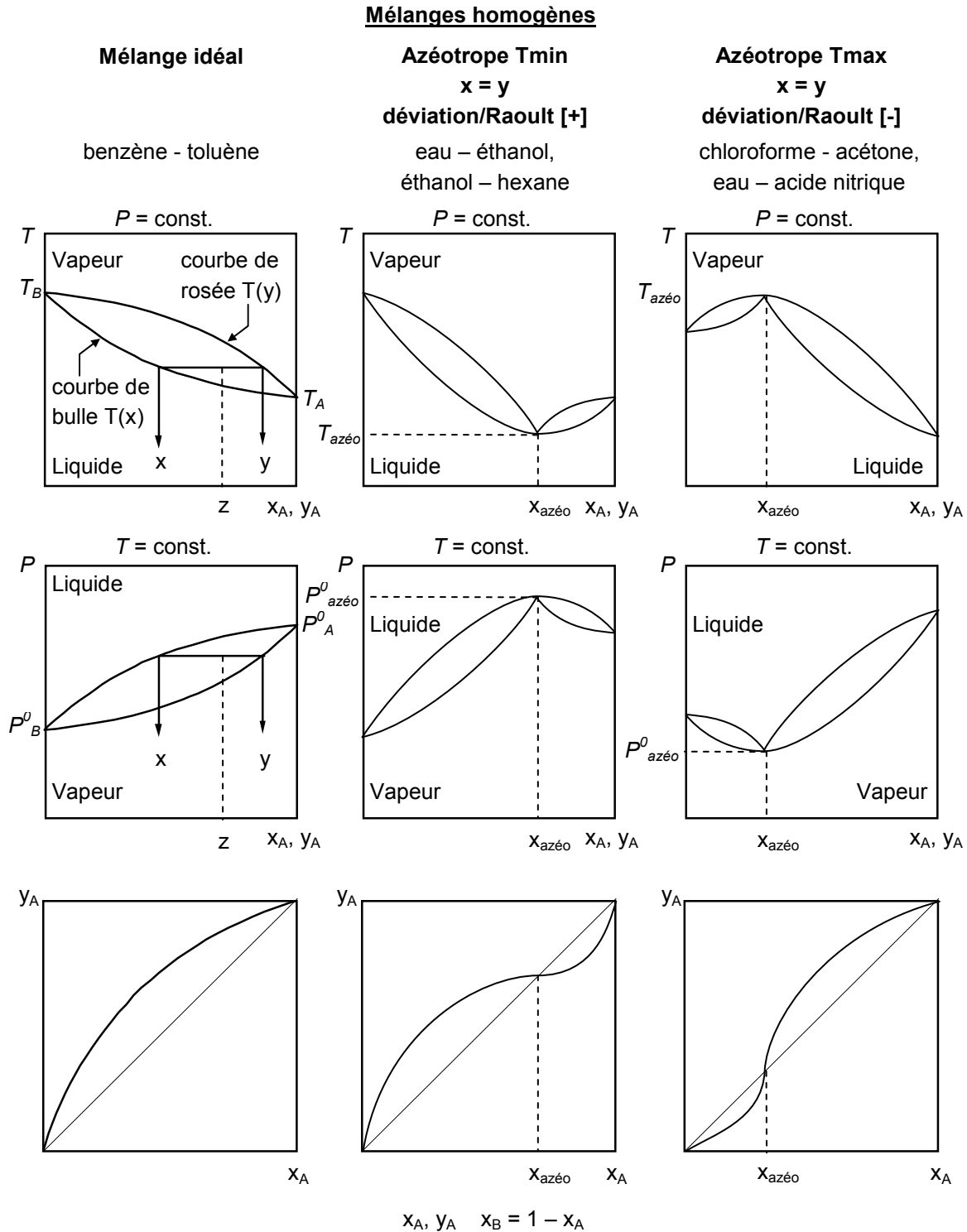


Figure 2. Représentation des équilibres liquide – vapeur homogènes d'un mélange binaire A-B.

Historiquement, on a classé les azéotropes en fonction de leur déviation vis-à-vis de la loi de Raoult :

- [-] : Si l'énergie d'interaction entre les molécules différentes E_{AB} est supérieure à l'énergie d'interaction entre des molécules semblables E_{AA} ou E_{BB} , alors le mélange peut montrer une déviation négative de la Loi de Raoult [-] (qui conduit généralement à l'apparition d'un azéotrope à température de bulle maximale ; le [-] signifiant que c'est un azéotrope à pression de bulle minimale). D'un point de vue de la structure du mélange, la formation de liaisons hydrogènes prédomine sur leur rupture. Ex. eau – acide nitrique, chloroforme – acétone, eau – acide formique.
- [+] : Au cas contraire $E_{AB} < E_{AA}$ ou E_{BB} , le mélange montre une déviation positive [+] (qui conduit généralement à l'apparition d'un azéotrope à température de bulle minimale ; le [+] signifiant que c'est un azéotrope à pression de bulle maximale). D'un point de vue de la structure du mélange, il y a rupture et/ou formation de liaisons hydrogènes entre les constituants. Ex. eau – éthanol.
- [0] : Dans le cas où ces énergies d'interactions ont des valeurs proches, le mélange ne montre pas de déviation et il y a peu de chance de voir apparaître un azéotrope. Le mélange est alors zéotropique. D'un point de vue de la structure du mélange, il n'y a pas ou peu de rupture et/ou formation de liaisons hydrogènes entre les constituants.

Mélanges hétérogènes

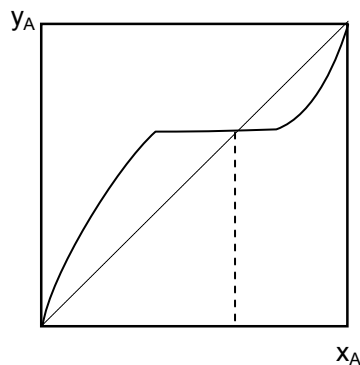
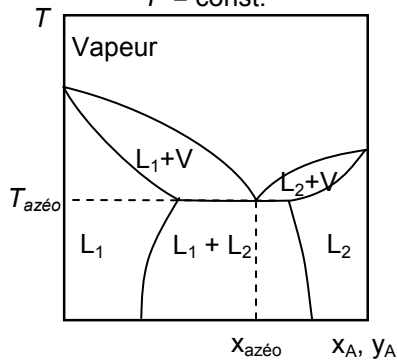
hétéroazéotrope T_{min}

$x = y$

déviat/Raoult [+]

eau – hexane,
eau – n-hexanol

$P = \text{const.}$



$x_A, y_A \quad x_B = 1 - x_A$

azéotrope homogène T_{min}

Avec zone hétérogène

$x = y$; déviat/Raoult [+]

eau – 2 butanone

$P = \text{const.}$

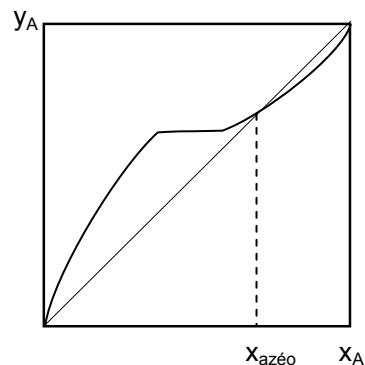
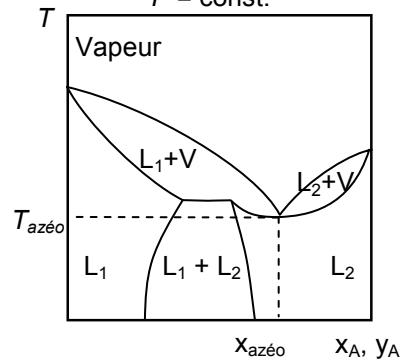


Figure 3. Représentation des équilibres liquide – vapeur hétérogènes d'un mélange binaire A-B.

Influence de la pression

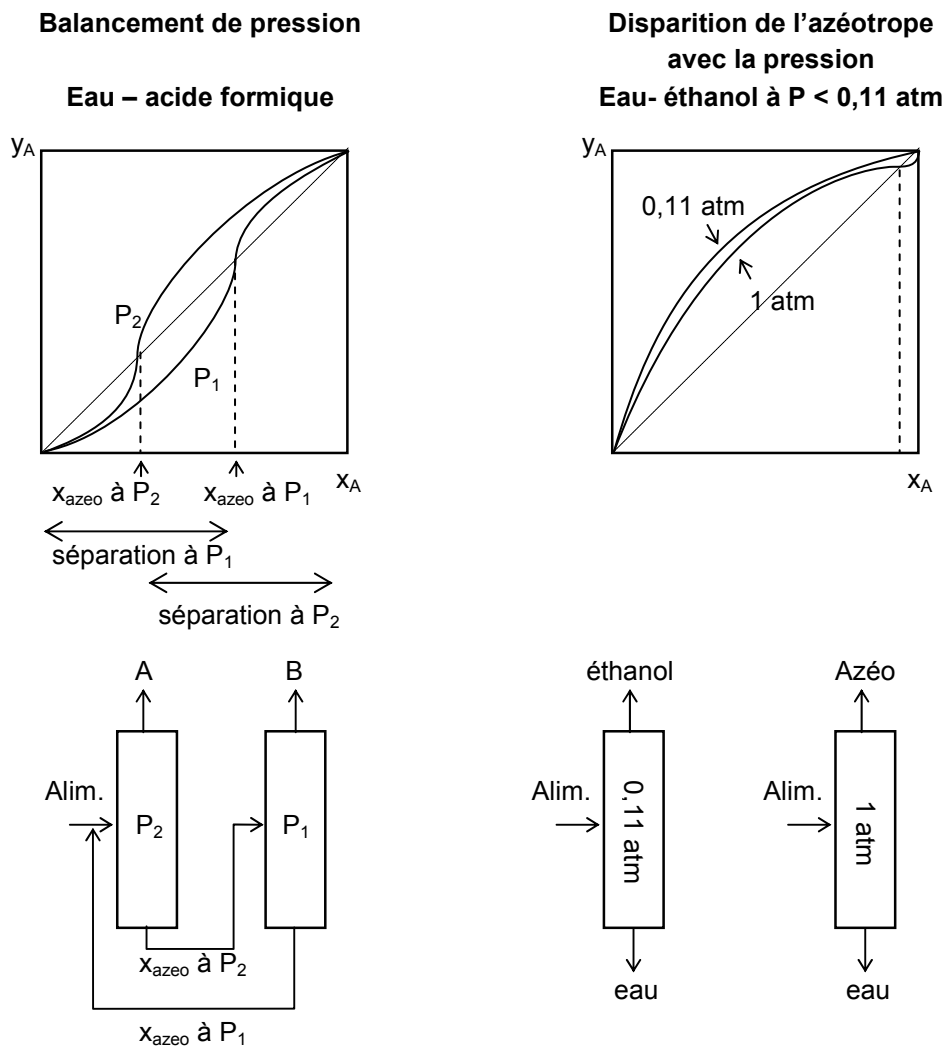


Figure 4. Effet de la pression sur la composition azéotrope et procédés associés.

L'existence d'une déviation positive ou négative n'est pas une condition suffisante pour qu'un azéotrope apparaisse. L'amplitude de la déviation et la différence de température d'ébullition des constituants du mélange entrent en considération [KIV 03]

La visualisation des azéotropes pour les mélanges binaires est simplifiée lorsque l'on trace un diagramme $y = f(x)$ ou un diagramme $T-x,y$ ou $P-x,y$ (figure 2 – systèmes homogènes et figure 3 – systèmes hétérogènes).

Dans le cas d'un azéotrope hétérogène ou hétéroazéotrope, la condition d'égalité des fractions molaires liquide et vapeur concerne la fraction liquide globale et pas chacune des fractions molaires liquides des deux phases liquides coexistantes L_1 et L_2 . Par ailleurs, un hétéroazéotrope a toujours une température d'ébullition minimale. Enfin, quelques très rares cas de double azéotropie existent pour les systèmes binaires [GME 94 ; KIV 03]. Le phénomène des azéotropes peut aussi concerner les mélanges multiconstituants. De nombreux azéotropes ternaires ont été identifiés et quelques azéotropes pour des systèmes 4 et 5 constituants [GME 94].

La dépendance de la composition des azéotropes vis-à-vis de la pression est exploitée de deux façons (Figure 4) :

- dans le procédé de distillation par balancement de pression, deux colonnes à des pressions différentes alimentées chacune avec la composition azéotrope à la pression de l'autre colonne permet d'obtenir un constituant pur dans chaque distillat.
- Pour certains azéotropes, il existe une pression raisonnablement faible pour laquelle l'azéotrope disparaît (ex. eau-éthanol disparaît en dessous de 0,11 atm).

Les interactions intermoléculaires regroupent des interactions à courte portée de type Van der Waals ou à longue portée de type électrostatique. Les liaisons hydrogènes susceptibles de se former entre des groupes donneurs (ex. -OH, -NH₂) et des groupes accepteurs (ex. -N- -O-) ont une portée intermédiaire et participent fortement à la cohésion des liquides. La prédiction de la déviation de la loi de Raoult peut donc être rationalisée pour un certain nombre de familles chimiques classées dans quatre groupes.

➔ Prédiction de la déviation de la loi de Raoult en fonction des interactions intermoléculaires (projet ADEME-Prosim, 2002)

Dans le cadre du projet ADEME – Prosim sur la conception d'un « système d'aide au choix du tiers corps et du procédé de distillation discontinue pour la séparation de mélanges azéotropiques », avec Ivonne Rodriguez-Donis, nous avons élaboré une table décrivant les déviations de la loi de Raoult possibles en fonction des interactions dans les mélanges binaires (Tableau 2). Elle s'inspire des travaux de la littérature [PER 97] et considère à la fois la famille chimique de chaque constituant du mélange binaire et la différence de température de bulle ΔT_{bulle} des constituants. Les valeurs numériques sont des valeurs limites choisies dans le cadre du projet ADEME-Prosim. Les quatre groupes sont décrits ci-dessous. Du fait de leur caractère général, ils sont non exclusifs : certaines familles chimiques peuvent appartenir à plusieurs groupes (tableau 3).

Groupe 1 : constituants polaires qui contiennent atomes C lié à des groupements accepteurs (O, N, phénol) avec des hydrogènes actifs. Les liaisons hydrogènes peuvent être formées entre les molécules du même constituant ou parmi les molécules de constituant différents.

	Groupe 1	Groupe 2	Groupe 3	Groupe 4
Groupe 1	[+] ($\Delta T_{\text{bulle}} < 50^\circ\text{C}$)	[+] ($\Delta T_{\text{bulle}} < 50^\circ\text{C}$)*	[+] ($\Delta T_{\text{bulle}} < 50^\circ\text{C}$)*	[+] ($\Delta T_{\text{bulle}} < 50^\circ\text{C}$)*
(accepteur – donneur)	[-] ($\Delta T_{\text{bulle}} < 10^\circ\text{C}$)	[-] ($\Delta T_{\text{bulle}} < 50^\circ\text{C}$)	[0] ($\Delta T_{\text{bulle}} > 50^\circ\text{C}$)	[0] ($\Delta T_{\text{bulle}} > 50^\circ\text{C}$)
	[0] ($\Delta T_{\text{bulle}} > 50^\circ\text{C}$)	[0] ($\Delta T_{\text{bulle}} > 50^\circ\text{C}$)		
Groupe 2	-	[+] ($\Delta T_{\text{bulle}} < 50^\circ\text{C}$)	[-] ($\Delta T_{\text{bulle}} < 50^\circ\text{C}$)	[+] ($\Delta T_{\text{bulle}} < 50^\circ\text{C}$)*
(accepteur)		[0] ($\Delta T_{\text{bulle}} > 50^\circ\text{C}$)	[0] ($\Delta T_{\text{bulle}} > 50^\circ\text{C}$)	[0] ($\Delta T_{\text{bulle}} > 50^\circ\text{C}$)
Groupe 3	-	-	[+] ($\Delta T_{\text{bulle}} < 50^\circ\text{C}$)	[+] ($\Delta T_{\text{bulle}} < 50^\circ\text{C}$)*
(donneur)			[0] ($\Delta T_{\text{bulle}} > 50^\circ\text{C}$)	[0] ($\Delta T_{\text{bulle}} > 50^\circ\text{C}$)
Groupe 4	-	-	-	[+] ($\Delta T_{\text{bulle}} < 50^\circ\text{C}$)
				[0] ($\Delta T_{\text{bulle}} > 50^\circ\text{C}$)

* Eventuellement mélanges avec miscibilité limitée

Tableau 2. Prédiction de la déviation de la loi de Raoult en fonction des interactions chimiques et de la différence de température d'ébullition.

Groupe 2 : constituants polaires qui contiennent des atomes C liés à des groupes accepteurs (O, N, cycles aromatiques), mais qui ne sont pas liés à des hydrogènes actifs. Il inclut quelques familles chimiques du groupe 1 où l'hydrogène actif a été remplacé par des groupements organiques du type R (CH₃, CH₃-CH₂, etc). L'existence de chaînes R de poids moléculaire élevé peut provoquer une immiscibilité entre les constituants du groupe 1 et 2.

Groupe 3 : constituants qui contiennent des molécules avec des hydrogènes actifs, mais ne contiennent pas de groupements accepteurs (O, N). Ces constituants chimiques incluent essentiellement des atomes de chlore connectés à un atome de carbone lié à au moins un atome d'hydrogène. Ces constituants sont qualifiés de donneurs d'hydrogène.

Groupe 4 : constituants non polaires qui ne contiennent pas de molécules avec des hydrogènes actifs ou avec des groupements accepteurs. Ils n'ont pas la capacité de former de liaisons hydrogènes avec d'autres constituants.

Groupe I	Groupe II	Groupe III	Groupe IV
n-Alcools	1-alcènes	Chlorés Aliphatiques C1/C2	n-alcanes
Autres Alcools Aliphatiques	Methyl-alcènes	Chlorés Aliphatiques C3/+	Dimethyl-alcanes
Polyols	Ethyl et + alcènes	Composés Chlores aromatiques	Autres alcanes
Acides n-Aliphatiques	Alcadiènes	Composés Bromés	Cycloalcanes
Autres Amines Aliphatiques	Alcynes		Alkyl-cyclo-hexanes
Amines Aromatiques	n-alcyl-benzènes		1-alcènes
Nitriles	Autres alkyl-benzènes		Methyl-alcènes
Composés C, H, NO ₂	Naphtalènes		Ethyl et + alcènes
Autres Polyfonctionnels C,H,O	Cétones		Alcadiènes
Amides/Amines Polyfonctionnels	Formiates		Alcynes
	Acétates		n-alcyl-benzènes
	Propionates/Butyrates		Autres alkyl-benzènes
	Esters Aliphatiques Insaturés		Naphtalènes
	Ethers aliphatiques		Polyols
	Epoxydes		Acides n-Aliphatiques
	Composés Chlores aromatiques		Chlorés Aliphatiques C1/C2
	Composés Bromés		Chlorés Aliphatiques C3/+
	Autres Amines Aliphatiques		Composés Chlores aromatiques
	Amines Aromatiques		Composés Bromés
	Nitriles		Disulfuro de carbono
	Composés C, H, NO ₂		
	Disulfuro de carbono		
	Autres Polyfonctionnels C,H,O		
	Amides/Amines Polyfonctionnels		

Table 3. Répartition de quelques familles chimiques en quatre groupes selon leur aptitude à former des liaisons hydrogènes.

IV - VOLATILITE RELATIVE

La volatilité relative d'un constituant A par rapport à un constituant B est définie par le rapport des compositions vapeur y et liquide x selon l'équation:

$$\alpha_{AB} = \frac{y_A / x_A}{y_B / x_B} = \frac{K_A}{K_B} \quad [3]$$

- si $\alpha_{AB} \gg 1$, la distillation de A et de B est très facile à réaliser. Une colonne à distiller de quelques plateaux suffit et A est récupéré au distillat et B au pied.
- si $\alpha_{AB} \rightarrow 1$, la distillation de A et de B est très difficile à réaliser. Plusieurs dizaines de plateaux seront nécessaires pour récupérer A au distillat et B au pied. On parle alors de
- si $\alpha_{AB} = 1$, il existe un azéotrope et la distillation de A et de B en constituants presque purs est impossible dans une colonne classique : selon la température d'ébullition de l'azéotrope, on a :
 - (i – cas $T_{\text{ébu,azéo}} < [T_{\text{ébu,A}} , T_{\text{ébu,B}}]$) au distillat l'azéotrope et dans le courant de pied A ou B presque pur,
 - (ii – cas $T_{\text{ébu,azéo}} > [T_{\text{ébu,A}} , T_{\text{ébu,B}}]$) au distillat A ou B presque pur et en pied l'azéotrope.

Dans un diagramme de composition, la courbe $\alpha_{AB} = 1$ est appelée la courbe d'isovolatilité. On verra plus tard qu'elle sert en distillation extractive à déterminer quel constituant est récupéré en tête.

La notion de volatilité relative permet de comprendre pourquoi l'ajout d'un tiers corps / entraîneur permet de casser un azéotrope : l'effet d'un entraîneur sur la volatilité relative dépend des interactions entre l'entraîneur et chaque constituant initial du mélange azéotropique : des molécules différentes s'attirent ou se repoussent plus ou moins selon plusieurs facteurs (taille et conformation des molécules, distribution électronique, distance intermoléculaire, formation de liaisons hydrogène, ...). La volatilité relative de AB sera éloignée de 1 si l'entraîneur interagit fortement avec le constituant de température d'ébullition basse (A dans notre convention) et faiblement avec B. l'entraîneur doit présenter une déviation positive de la loi de Raoult sans formation d'azéotrope avec A et pas ou peu de déviation avec B. Ainsi, un tel entraîneur permet d'obtenir A dans le distillat tandis que B reste dans le bouilleur avec l'entraîneur. On parle « d'extraction » de A du mélange AB et la distillation azéotropique consistant à ajouter un entraîneur est aussi appelée distillation extractive. Pour ma part, je réserve l'adjectif extractive à la distillation avec alimentation continue d'entraîneur. Graphiquement, cela se traduit sur le diagramme $y = f(x)$ par la disparition de l'azéotrope (figure 5) au fur et à mesure que les interactions entraîneur – A supplantent celles entre A et B responsables de l'azéotrope AB.

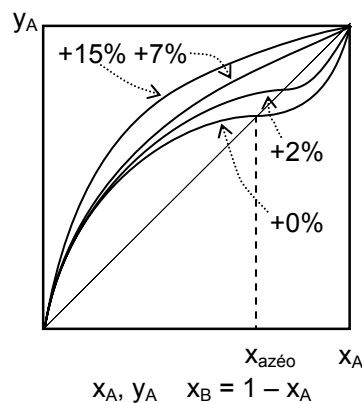


Figure 5. Modification de la volatilité relative pour différents ajouts d'entraîneur.

➔ **Détermination d'un point azéotrope dans un mélange binaire (projet ADEME-Prosim, 2002)**

Le fait que la volatilité relative prend une valeur de 1 à la composition de l'azéotrope permet d'imaginer une technique rapide de détermination d'un point azéotrope dans un mélange binaire. Une procédure a été mise en œuvre dans le cadre du projet ADEME – Prosim :

Etant connu les constituants du mélange A-B et le modèle thermodynamique à employer pour calculer les constantes d'équilibre liquide – vapeur, il est possible de déterminer rapidement l'existence d'un azéotrope binaire par la procédure suivante :

- identifier le composé le plus volatil qui est ensuite repéré par l'indice 1 en comparant les température d'ébullition T_{bulle} des composés A et B.
- rechercher l'azéotrope possible par la détermination de la valeur de la constante d'équilibre K_i pour le constituant léger [FUR 94]

En effet, K_i peut être défini comme la pente de la ligne droite qui commence à l'origine du diagramme $y_i = f(x_i)$ et qui passe pour un point sur la courbe d'équilibre avant et après le point azéotrope :

- Au point azéotrope $K_1 = 1$.
- Avant le point azéotrope $K_1 > 1$ puisque $y_1 > x_1$
- Après le point azéotrope $K_1 < 1$ puisque $y_1 < x_1$

La valeur de K_1 avant le point azéotrope est déterminée par la valeur du coefficient d'activité du constituant 1 à dilution infini dans le constituant 2, γ_1^∞ . Cependant, la valeur de K_1 après le point azéotrope est déterminée par la valeur de γ_1 lorsque la composition $x_1 \cong 1$.

En conclusion, nous pouvons savoir s'il y a un point azéotrope binaire de température de bulle minimale si $K_1 > 1$ et $K_1 < 1$ calculés respectivement aux deux valeurs limites de compositions du constituant 1 le plus volatil $x_1 \cong 0$ et $x_1 \cong 1$.

Si nous obtenons le cas inverse, alors le mélange forme un point azéotrope de température de bulle maximale.

Si $K_1 > 1$ dans toute la plage de composition, alors il n'existe pas de point azéotrope.

La détermination précise de la composition et de la température de l'azéotrope se fait lors du calcul de courbe de résidu comme cela est expliqué plus loin.

Cette procédure simple suit l'analyse préliminaire des interactions qui indique la déviation probable par rapport à la loi de Raoult de type [-] ou [+].

Parmi les mélanges zéotropiques, on porte une attention particulière à ceux dont la volatilité relative est proche de 1, que ce soit en valeur moyenne ou bien dans un domaine de composition proche de l'un des corps pur (phénomène de pincement. Ex. eau – acide acétique) comme le montre quelques exemples sur la figure 6. En effet, comme cela a été dit, ces mélanges sont séparables par un procédé de distillation classique mais ils nécessitent des conditions rédhitoires sur le plan économique : nombre de plateau élevé, reflux très important entraînant des débits de distillat faibles, une durée plus grande, un diamètre de colonne et une consommation énergétique plus importante.

➔ **Détermination des mélanges zéotropiques binaires difficiles à séparer (projet ADEME-Prosim, 2002)**

C'est pourquoi, nous avons mis en place une procédure systématique de vérification de ces cas que l'on applique lorsque la déviation probable par rapport à la loi de Raoult est de type [0].

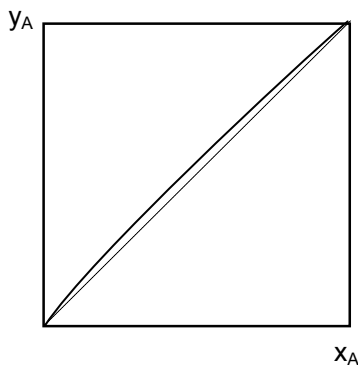
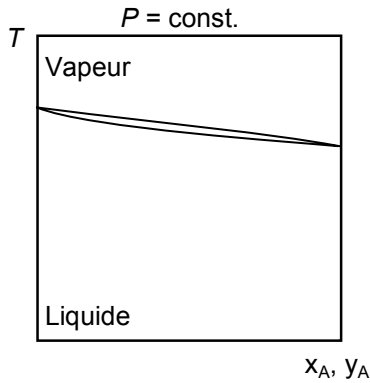
On définit la volatilité relative moyenne à partir des équations suivantes :

$$(\alpha_{12})_{x_1 \approx 0} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{K_1(\gamma_1^\infty)}{K_2} \quad [4]$$

Mélanges homogènes

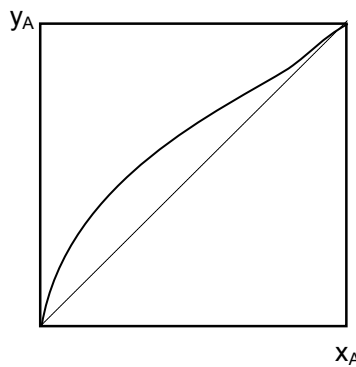
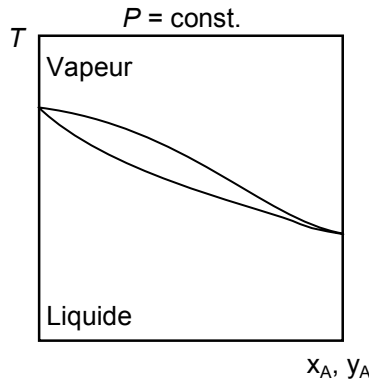
**Mélange à T_{bulle} voisine
“close boiling”**

propane – propylène
-47,69°C / -42,04°C



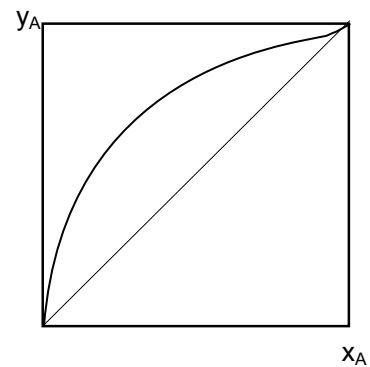
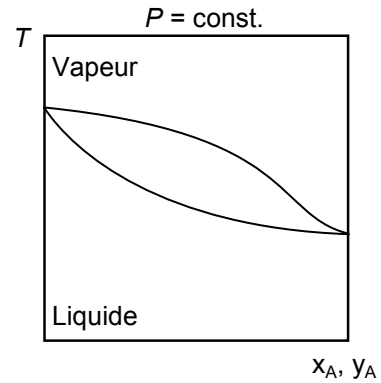
**Mélange avec un
pincement**

eau – acide acétique,



**Mélange avec un
pincement**

eau – actone



$x_A, y_A \quad x_B = 1 - x_A$

Figure 6. Représentation des équilibres liquide – vapeur homogènes d’un mélange binaire A-B zéotropique difficile à séparer.

$$(\alpha_{12})_{x_1 \approx 1} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{K_1}{K_2(\gamma_2^\infty)} \quad [5]$$

$$\alpha_{12}^m = \sqrt{(\alpha_{12}^{x_1 \approx 0} * \alpha_{12}^{x_1 \approx 1})} \quad [6]$$

K_1 est calculé comme précédemment et K_2 est le symétrique pour le constituant le moins volatil. Sur la base des connaissances en distillation, on peut considérer qu’une séparation est difficile lorsque $\alpha_{12}^m < 1,2$. Cette valeur a ensuite été augmentée à 1,5 pour rendre plus strict les critères de sélection économique dans le cadre du projet ADEME-Prosim.

La difficulté d’une séparation par distillation pour un mélange de température d’ébullition voisine ou présentant un pincement est évidente si l’on s’intéresse à la force motrice de la distillation : le transfert de matière entre la phase liquide et la phase légère est directement proportionnel à la différence entre les compositions de ces phases : $x - y$ (la loi de Fick indique que le flux de matière est proportionnel au gradient de concentration assimilable en première approximation au rapport de la différence de concentration et d’une différence de coordonnées spatiales).

Ainsi, pour un mélange à température d'ébullition voisine ou pour un pincement, les diagrammes $y = f(x)$ montrent que la force motrice est très faible. De la même façon, la force motrice au point azéotrope est nulle, expliquant pourquoi il est impossible de séparer un tel mélange par un procédé classique de distillation.

V - RESEAU DE COURBES DE RESIDU

1 - Définition et utilité

La courbe de résidu est un concept essentiel dans l'analyse des procédés de distillation. Redécouverte par Doherty et Perkins [DOH 78a ; DOH 78b ; DOH 79], une courbe de résidu est le lieu des compositions liquides d'un mélange au sein d'un récipient ouvert et chauffé contenant le mélange, ce qui consiste à effectuer une distillation de Rayleigh (évaporation simple – figure 7). La courbe de résidu décrit l'évolution de la composition de la phase liquide x en fonction de la force motrice de la distillation égale à la différence des compositions liquide x et vapeur y . Elle satisfait l'équation différentielle :

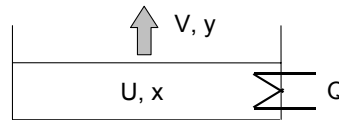


Figure 7. Distillation de Rayleigh

$$\frac{dx}{dt} = x - y \quad [7]$$

Dans le cas d'un système hétérogène, x représente la composition globale de la phase liquide.

L'utilité des courbes de résidu en conception de colonnes à distiller [MAT 77, MAT 78, DOH 78a, DOH 79, WID 96, STI 98, DOH 01, KIV 03] est liée au fait qu'à reflux total, le profil d'évolution des compositions liquides dans une colonne à garnissage est raisonnablement approché par une courbe de résidu. En revanche, pour une colonne à plateau, ce profil est approché par une courbe de distillation [WID 96 ; STI 98 ; KIV 03] définie par l'équation :

$$x = y \quad [8]$$

Dans la pratique, la similitude graphique des courbes de résidu et de distillation fait que l'on emploie abusivement les courbes de résidu pour l'analyse des colonnes à garnissage comme à plateaux.

Le calcul des courbes de résidu consiste à intégrer le système d'équation différentielle algébrique représenté par l'équation 7. La stabilité des points singuliers peut être déterminée par la recherche des valeurs propres associées [MAT 77 ; DOH 78 ; KIV 03]. Fortement corrélée à l'ordre des températures d'ébullitions, la connaissance de la stabilité des points singuliers permet aussi de tracer les frontières de distillation et donc de déterminer le nombre de régions de distillation basiques (basique pour les distinguer des régions de distillation discontinue présentées après).

Un certain nombre de propriétés topologiques des réseaux de courbes de résidu ou de courbes de distillation peut être énoncé :

- Les points singuliers (les racines mathématiques) des équations 7 et 8 sont les constituants purs et les azéotropes du système.
- Les frontières de distillation courent entre les points singuliers soit à l'intérieur du polyèdre de composition (un triangle pour un système ternaire), soit sur les arêtes du polyèdre. Ces frontières de distillation sont courbes ou rectilignes et définissent des régions de distillation

basiques. Par convention, lorsqu'on parle de frontière de distillation on occulte les frontières qui courent sur les arêtes pour ne considérer que les frontières à l'intérieur du polyèdre de composition.

- Au sein d'une région de distillation basique, chaque courbe de résidu joint le nœud instable au nœud stable. Le nœud instable est le point singulier qui a la température d'ébullition la plus faible, le nœud stable celui qui a la température d'ébullition la plus élevée et le point selle une température d'ébullition intermédiaire.
- Le nombre de région de distillation basique est égal au produit de la multiplicité des nœuds stables et instables du système (ex. 1 nœud stable et 2 nœuds instables : $1 \times 2 = 2$ régions ; 3 nœuds stables et 2 nœuds instables : $3 \times 2 = 6$ régions) [KIV 03].
- les frontières de distillation internes qui délimitent les régions de distillation basiques joignent les nœuds stables (resp. instable) aux points de selle du système. Elles forment alors des séparatrices stables (resp. instable) [BER 90, BER 91].
- Les points extrémum en x_i des courbes de résidu correspondent à leur intersection avec les lignes d'isoéquilibre correspondant $K_i = 1$
- A l'intersection avec une courbe d'isovolatilité α_{ij} , la tangente à la courbe de résidu (le vecteur \overline{xy}) pointe en direction du sommet opposé [KIV 03] (figure 8).

Les points d'inflexion des courbes de résidu obéissent à des lois complexes [KIV 03].

Par ailleurs, les réseaux de courbes de résidu satisfont une équation topologique généralisée [ZHA 75 ; MAT 77 ; DOH 79] qui est simplifiée pour les systèmes ternaires en :

$$2 \cdot N_3 - 2 \cdot S_3 + N_2 - S_2 + N_1 = 2 \quad [9]$$

- où
- N_3 = nombre de noeuds ternaires
 - S_3 = nombre de points de selle ternaires
 - N_2 = nombre de noeuds binaires
 - S_2 = nombre de points de selle binaires
 - N_1 = nombre de noeuds qui sont constituants pures.

Un exemple de réseau de courbe de résidu est montré sur la figure 9 pour le système eau – éthanol – cyclohexane. On remarquera que les courbe de résidu passe au voisinage des points de selle sans jamais les toucher. Par ailleurs, dans la zone hétérogène, la forme des courbes de résidu est différente de ce qu'elle serait en l'absence de zone homogène parce que tous les points d'une même ligne d'équilibre liquide – liquide sont en équilibre avec une seule composition vapeur [PHA 89a, PHA 89b].

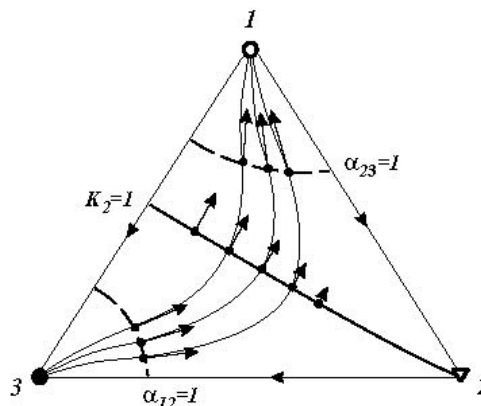


Figure 8. relations entre les courbes de résidu et les courbes d'isovolatilité et d'isoéquilibre

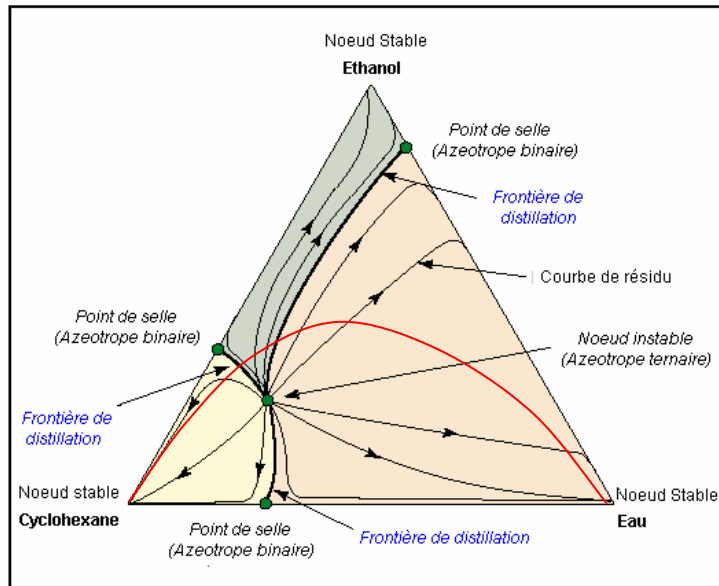


Figure 9. Réseau de courbe de résidu pour le système eau – éthanol - cyclohexane

2 - Classification des diagrammes ternaires

L'analyse des propriétés topologiques des réseaux de courbes de résidu pour les systèmes ternaires conduit à 125 réseaux différents [MAT 78, MAT 79, HIL 02 ; KIV 03]. Plusieurs classifications parallèles des diagrammes ternaires existent selon la stabilité et l'existence d'azéotropes [MAT 79], selon les températures d'ébullition [PET 97, PER 97] ou les types de régions de distillation basiques [HIL 02]. Parmi les 125 réseaux topologiquement possibles, plus de la moitié n'ont pas été identifiés à des systèmes réels [HIL 02 ; KIV 03].

Nomenclature Matsuyama.

Elle décrit le diagramme en fonction de l'existence et de la stabilité de points azéotropiques dans le diagramme ternaire L – I – H ; L (low) étant le constituant pur avec la température d'ébullition la plus basse ; I (Intermediate) étant le constituant pur avec la température d'ébullition intermédiaire ; H (Heavy) étant le constituant pur avec la température d'ébullition la plus haute.

Elle est de la forme **xyz-Q**

avec x : relative au binaire L – I , y : relative au binaire I – H ; z : relative au binaire H – L ; Les valeurs de x,y,z sont :

- 0 (pas d'azéotrope),
- 1 (azéotrope T_{min} nœud instable [un]),
- 2 (azéotrope T_{min} point de selle [sa]),
- 3 (azéotrope T_{max} nœud stable [sn]),
- 4 (azéotrope T_{max} point de selle [sa])

Q : présence d'un azéotrope ternaire prend la valeur :

- absent
- m (azéotrope ternaire T_{min} nœud instable [un])
- M (azéotrope ternaire T_{max} nœud stable [sn])
- S (azéotrope ternaire T_{min} point de selle [sa])

Exemple : le mélange eau – éthanol – cyclohexane (figure 8) est de type 222-m selon la nomenclature de Matsuyama.

Nomenclature Perry's Chemical Handbook, section 13 (distillation, pages 13.56 à 13.66). Il s'agit d'un classement alternatif à celui de Nishimura selon un ordre de températures d'ébullition en référence aux numéros attribués aux 7 possibles points singuliers d'un diagramme ternaire (Cf figure 10). A cet ordre de température correspond un numéro de diagramme tracé dans le handbook.

Exemple : le mélange éthanol (L) – cyclohexane (I) – eau (H) (figure 8) a l'ordre de température : 7642135 et le diagramme du handbook est le numéro 58.

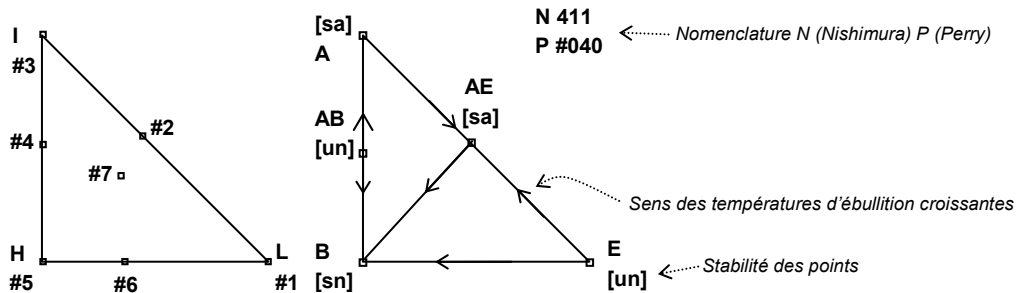


Figure 10. Caractéristiques des nomenclatures des réseaux de courbe de résidu

3 - Mise en œuvre pratique

➔ Détermination de la composition et de la stabilité des points singuliers des diagrammes ternaires (projet ADEME-Prosim, 2002)

La détermination de la stabilité des points singuliers nécessite rigoureusement de calculer les valeurs propres du système d'équations différentielles algébriques des courbes de résidu. Cependant, l'intégration de ce système peut conduire à un échec du fait de sa complexité (le modèle général de « flash positif » qui correspond à un flash triphasique dynamique est décrit plus loin). Une alternative consiste à exploiter différentes caractéristiques associées aux réseaux de courbes de résidu :

1. l'équation topologique doit être vérifiée.
2. les points terminaux d'une courbe de résidu sont un nœud stable et un nœud instable. Pour un système ternaire ABC, chaque système binaire AB, AC, BC est analysé puis vient le tour du système ternaire.
3. Au sein d'une région de distillation toutes les courbes de résidu joignent le même nœud stable au même nœud instable. Ainsi, deux courbes de résidu ne partageant pas soit le même nœud stable soit le même nœud instable appartiennent à deux régions différentes.
4. Les frontières de distillation joignent des nœuds stables ou instables aux points de selles du réseau et séparent deux régions de distillation. En outre, elles sont des courbes de résidu à part entière. Par conséquent, on peut les déterminer grâce à une méthode de dichotomie cherchant le point de séparation entre deux régions et en traçant une courbe de résidu à partir de ce point.

Le point 2 est illustré sur la figure 11, l'information contenue dans les systèmes binaires est conservée dans le système ternaire et correspond aux arêtes du triangle. Le diagramme ternaire apporte des informations supplémentaires sur les éventuels azéotropes ternaires et sur les régions de distillation basiques.

Dans un système ternaire, il ne peut y avoir qu'un seul azéotrope ternaire [GME 94]). Si on a trouvé un nœud stable ou un nœud instable avec trois compositions non nulles, c'est un azéotrope ternaire stable ou instable et il ne peut y avoir de point de selle ternaire. Par contre, si

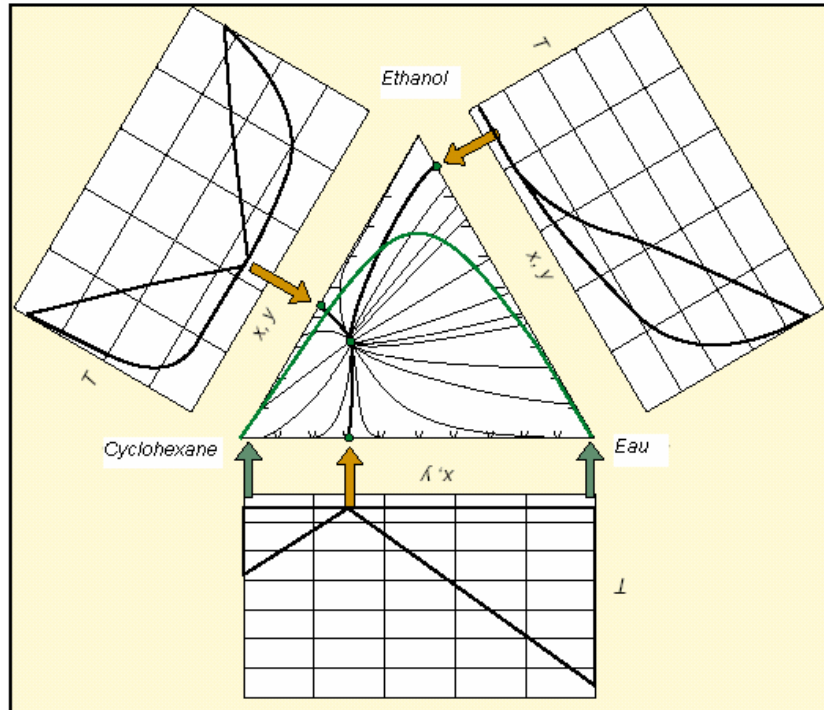


Figure 11. Systèmes binaires et ternaire pour le mélange eau – éthanol - cyclohexane aucun azéotrope ternaire stable ou instable n'a été détecté lors du calcul des courbes de résidu, il y a la possibilité qu'un point de selle existe. On le vérifie en arrangeant les termes de l'équation de topologie, on a :

$$S_3 = \frac{2 \cdot N_3 + N_2 - S_2 + N_1 - 2}{2} \quad [10]$$

Deux résultats sont possibles :

- $S_3=0$: pas de points de selle ternaire
- $S_3=1$: un point de selle ternaire

L'algorithme qui en découle est le suivant :

```

Pour chaque mélange binaire I-J faire {
  Evaluation rapide d'une possible azéotropie {
    - le constituant I étant le plus volatil, calculer  $K_I = \frac{x_I}{y_J}$  à  $x_I \approx 0$ 
      et à  $x_I \approx 1$ 
    - Si  $K_I^{x_I \approx 0} > 1$  et  $K_I^{x_I \approx 1} < 1$  alors il existe un azéotrope binaire à
      température d'ébullition minimale
    - Si  $K_I^{x_I \approx 0} < 1$  et  $K_I^{x_I \approx 1} > 1$  alors il existe un azéotrope binaire à
      température d'ébullition maximale
    - Sinon, il n'y a aucun azéotrope binaire
  }
  Calcul précis de la composition, du type et de la stabilité binaire de
  l'azéotrope {
    - calculer une courbe de résidu (intégration dans le sens direct un
      azéotrope binaire à température d'ébullition maximale et dans le
      sens inverse pour un azéotrope binaire à température
      d'ébullition minimale). Le point final est l'azéotrope binaire.
  }
  Enregistrer les données des azéotropes (T,  $y_i$ , stabilité binaire)
  Enregistrer les données des constituants purs (T, stabilité binaire)
}
    
```

```

Analyse du diagramme ternaire A-B-C faire {
  Evaluer la stabilité ternaire des constituants purs {
    - si (stabilité_binaire_B = stable_vs_AB et stabilité_binaire_B =
      instable_vs_BC) alors stabilité_ternaire_B == point de selle.
  }
  Pour plusieurs points de composition ternaire faire {
    - calculer la courbe de résidu complète
    - enregistrer les points terminaux (des nœuds stables et instables)
    - identifier les régions de distillation basiques (nombre selon le
      produit de la multiplicité des nœuds stables et instables et le
      couple unique [nœud stable - nœud instable] de chaque région)
  }
  Evaluer la stabilité ternaire des azéotropes binaires {
    - tout azéotrope binaire non trouvé lors de la comparaison des
      couples des régions de distillation basiques avec la liste des
      azéotropes binaires est un point de selle du diagramme ternaire.
  }
  Déterminer l'existence d'un azéotrope point de selle ternaire en
  résolvant l'équation topologique modifiées (équation 10)

  S'il existe un azéotrope point de selle ternaire faire {
    - Prenant deux points ternaires a et b situés dans différentes
      régions de distillation basiques, trouver les frontières de
      distillation par dichotomie en itérant {
        - calculer une courbe de résidu à partir du point c milieu de
          [ab]
        - comparer la région de c avec celle de a et de b à partir des
          couples de nœud des régions.
        - remplacer a ou b par c s'ils appartiennent à la même région.
        - dès lors que le calcul d'une courbe de résidu s'arrête
          ailleurs que sur un côté, le point de selle ternaire a été
          trouvé.
      }
  }
}
Tracer les frontières de distillation {
  S'il n'y a pas d'azéotrope ternaire point de selle, et plus de un point
  stable et un point instable, les frontières de distillation correspondent
  à des courbes de résidu issues de tous les points de selle du système
  ternaire.
  S'il y a un azéotrope ternaire point de selle, les frontières ont été
  calculées par dichotomie précédemment.
}

```

Le calcul de la composition et de la température d'un azéotrope comme point final d'une courbe de résidu est un résultat original. Cette méthode a été proposée dans la littérature [BOS 93] mais sa mise en place de façon pratique et générale est confidentielle parce qu'elle nécessite de disposer d'un serveur de propriétés thermodynamiques, d'une base de données de constituant comme c'est notre cas au travers de la bibliothèque Bibphy32 de Prosim mais aussi d'un modèle de courbe de résidu performant qui sera présenté après : jusqu'à présent dans la littérature, il faut disposer de plusieurs modèles pour chaque configuration de nombre de phases et faire intervenir un test de stabilité détectant le changement de nombre de phase et le changement de modèle. L'automatisation du calcul devient délicate car des difficultés numériques interviennent lors de la transition de phase : discontinuité des variables et de leur dérivées, changement du nombre de variables. C'est pourquoi nous avons proposé un modèle unique adapté à toutes les configurations de phases. Ce modèle de « flash positif » est basé sur l'équation 7 et s'adapte automatiquement au changement éventuel du nombre de phase en coexistence qui intervient lorsque le système est hétérogène / L-L-V.

Par ailleurs le tracé des frontières de distillation par dichotomie et calcul d'une courbe de résidu à partir d'un point de séparation entre deux frontières est aussi un résultat original. Il permet en

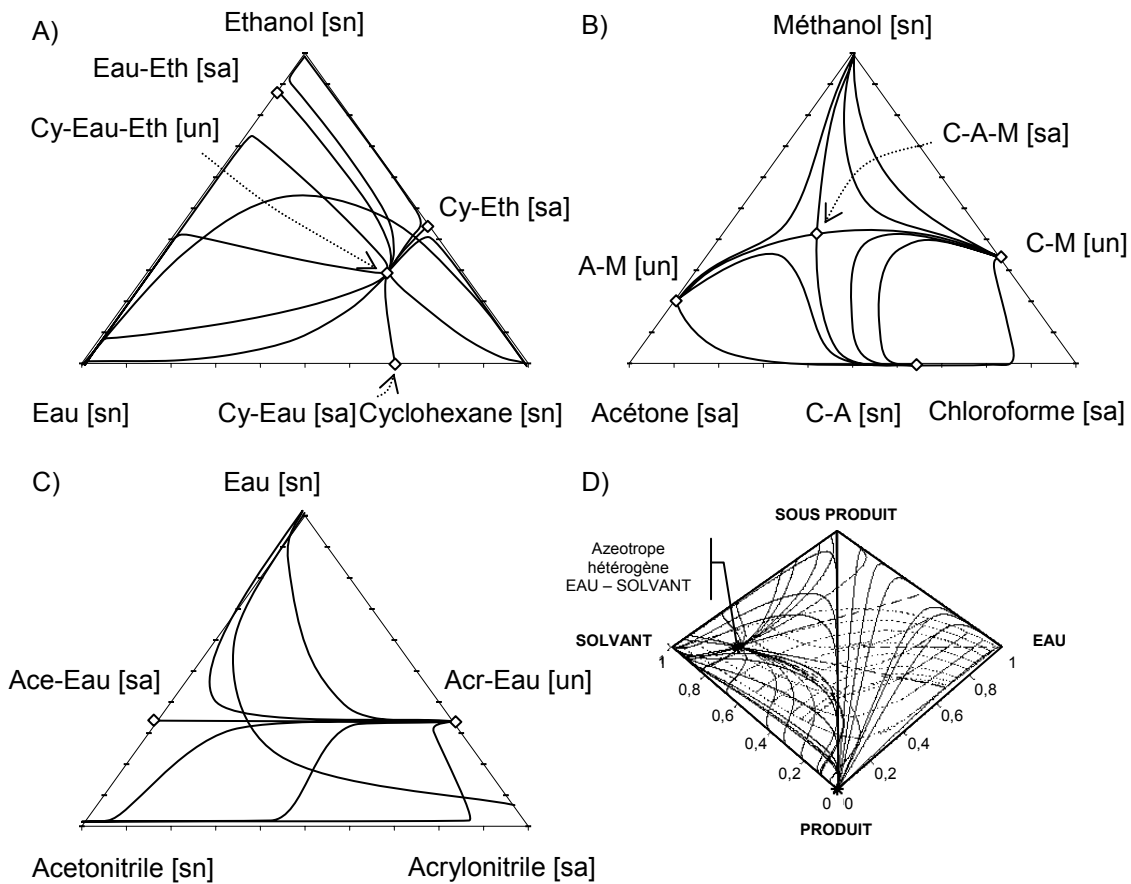


Figure 12. Exemples de réseaux de courbe de résidu

outre de trouver les points de selles ternaires en exploitant le fait que les courbes de résidu s'approchent infiniment des points de selle sans jamais les toucher en théorie mais que dans la pratique, une tolérance suffisamment petite fera arrêter le calcul de la courbe de résidu au point de selle.

Les réseaux de courbes de résidu ou de courbes de distillation peuvent donc servir pour déterminer la faisabilité d'une séparation dans une colonne à distiller à garnissage ou à plateau en indiquant la région de distillation basique concernée et les compositions des courants de sortie pied (celle du nœud stable de la région qui a la température d'ébullition la plus élevée) et distillat (celle du nœud instable qui a la température d'ébullition la plus basse). Pour la distillation discontinue, elles permettent d'identifier rapidement l'ensemble des coupes possibles et leur composition comme c'est expliqué après.

La visualisation est possible pour les systèmes ternaires (triangle - figure 12A, 12B et 12C / projet ADEME-Prosim, 2002-2003) et à un moindre degré pour les systèmes quaternaires (tétraèdre – figure 12D / étude industrielle pour ELF Atochem – 1998-1999). Ces figures ont été réalisées en suivant l'algorithme décrit au-dessus.

VI - DETERMINATION DES COUPES DE DISTILLATION DISCONTINUE

1 - Modélisation mathématique d'une colonne de distillation discontinue et trajectoire du bouilleur

La modélisation de la distillation discontinue s'effectue en écrivant les bilans matière différentiels et les bilans matière entre le début et la fin de la distillation. La figure 13 décrit schématiquement la colonne de distillation discontinue en configuration rectification. On utilise les notations suivantes :

- | | | | |
|---|---|-------|------------------------------|
| B | nombre de moles dans le bouilleur | x_B | son titre molaire instantané |
| F | nombre de moles de la charge initiale | x_F | son titre molaire |
| L | débit molaire du liquide refluxant | x_L | son titre molaire instantané |
| D | débit molaire du distillat | x_D | son titre molaire instantané |
| V | débit molaire de la vapeur en tête issue du bouilleur | y_V | son titre molaire instantané |
| R | Taux de reflux molaire ($R = \frac{L}{D}$) | | |
| t | Temps | | |

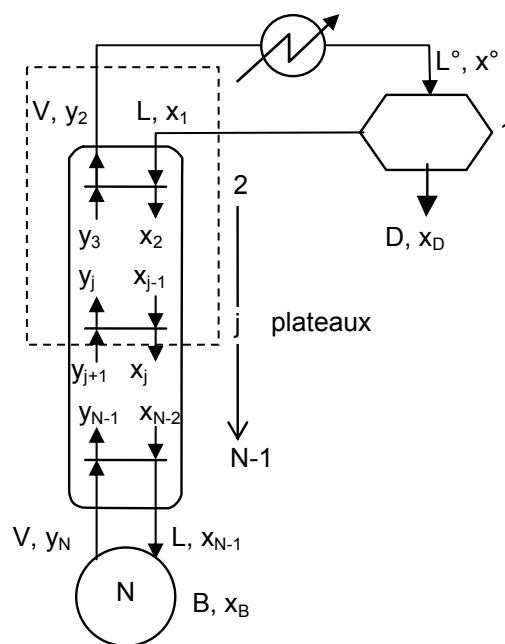


Figure 13. Schéma d'une colonne de distillation discontinue en configuration rectification.

On fait l'hypothèse que les débits molaires sont constants tout au long de la colonne, ce qui revient à négliger le bilan énergie.

A l'instant initial, le bouilleur contient F moles de titre x_F . A l'instant final t_f , le bouilleur ne contient plus

que B moles de titre x_B , mais la recette contient $\int_{t_i}^{t_f} D \cdot dt$ moles de titre $x_D(t)$. Les bilans matières sont

donc :

$$\text{Bilan matière global : } F = B + \int_{t_i}^{t_f} D \cdot dt \quad [11]$$

$$\text{Bilan matière partiel : } F \cdot x_F = B \cdot x_B + \int_{t_i}^{t_f} D \cdot x_D \cdot dt \quad [12]$$

Bilan matière sur le nœud de courant sous le condenseur :

$$V = L + D \quad [13]$$

Supposant que la vapeur V est condensée intégralement :

$$y_2 = x_D = x_1 = x^\circ \text{ à tout instant,} \quad [14]$$

Le taux de récupération du distillat est défini par le rapport $\int_{t_i}^{t_f} D \cdot x_D \cdot dt / F \cdot x_F$

Les bilans différentiels global et partiel sont écrits en supposant que les rétentions molaires dans le condenseur et la colonne sont négligeables. On a alors les équations suivantes :

$$\text{Bilan différentiel global } \frac{dB}{dt} = -D = L - V \quad [15]$$

$$\text{Bilan différentiel partiel } \frac{d(B \cdot x_B)}{dt} = -D \cdot x_D = L \cdot x_D - V \cdot y_2 \quad [16]$$

Utilisant (13), (14) et la définition de R dans (15) :

$$\frac{dB}{dt} = \left(\frac{-1}{1+R} \right) \cdot V \quad [17]$$

$$\text{Et dans (16) : } \frac{d(B \cdot x_B)}{dt} = \left(\frac{-1}{1+R} \right) \cdot x_D \cdot V \quad [18]$$

En développant (18) et en y substituant (17), on obtient :

$$\frac{dx_B}{dt} = \frac{V}{B} \left(\frac{+1}{1+R} \right) \cdot (x_B - x_D) = \frac{D}{B} \cdot (x_B - x_D) \quad [19]$$

En définissant un pseudo temps $D/B \cdot dt$, cette équation est très similaire à celle d'une courbe de résidu décrivant une distillation de Rayleigh puisque $x_D = y$ et $x_B = x$. Elle montre que l'évolution de la composition du bouilleur x_B se fait tangentiellement au sens du vecteur $(x_B - x_D)$, et donc dans la direction opposée à x_D .

En ajoutant les hypothèses de reflux élevé et de nombre élevé d'étages, on peut démontrer que la composition du distillat est alors égale à celle du nœud instable de la région de distillation où l'on se situe et que la trajectoire du bouilleur est rectiligne [VAN 83].

Le reflux R infini correspond à un débit de distillat nul $D = 0 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$. Il est aussi appelé reflux total.

2 - Cas i : pas de frontière de distillation

La figure 14 illustre le chemin du bouilleur dans un diagramme de composition ternaire simple N 000 / P #001 sans frontières de distillation. Ce diagramme a une seule région de distillation basique et une seule région de distillation discontinue (la même). Par conséquent, l'application de

l'équation (19) démontre que la distillation discontinue dans une configuration rectification (la plus classique) va permettre d'obtenir deux coupes :

- un distillat P_1 situé au nœud instable de la région de distillation discontinue,
- un distillat P_2 situé au point de selle de la région lorsqu'il n'y a plus de constituant léger dans la colonne et que la composition du bouilleur a rejoint le côté I-H.

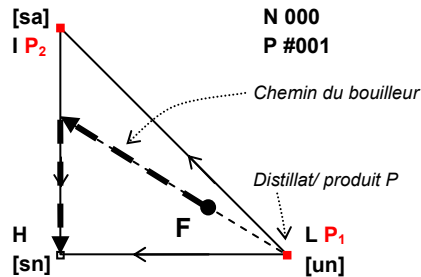


Figure 14. Chemin théorique du bouilleur dans le cas d'une distillation discontinue en configuration classique / rectification – pas de frontière

3 - Cas ii : frontière de distillation rectiligne

Dans le cas où il existe une frontière de distillation, la direction du chemin du bouilleur tangentielle au vecteur $(x_B - x_D)$ et opposée à x_D conduit à obtenir séquentiellement plusieurs coupes suivant les températures d'ébullition des points singuliers de la région de distillation discontinue. Cependant, l'existence de deux points de selle dans une des régions de distillation basique génère un comportement qui n'est pas observé en distillation continue : la région de distillation basique est alors scindée en deux régions de distillation discontinue qui donnent chacune une séquence de coupe différente.

La figure 15 illustre ce cas. Il s'agit d'un diagramme N 430 / P 017. Il présente un azéotrope de température d'ébullition maximale point de selle entre le constituant pur léger L et le constituant pur intermédiaire I et un azéotrope de température d'ébullition maximale nœud stable entre le constituant pur intermédiaire I et le constituant pur lourd H.

Dans le cas de la figure 15a) – première région de distillation discontinue, les coupes sont :

- un distillat P_1 situé au nœud instable de la région de distillation discontinue. Lorsque le bouilleur a atteint la frontière de distillation, le distillat change et on obtient alors :
- un distillat P_2 situé au point de selle de la région de distillation discontinue.

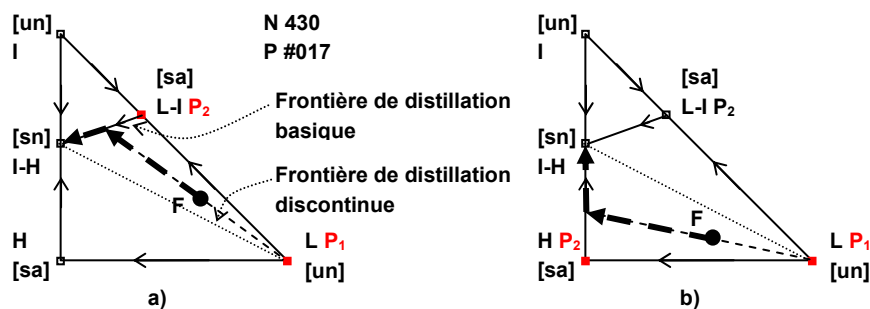


Figure 15. Chemin théorique du bouilleur dans le cas d'une distillation discontinue en configuration classique / rectification – frontière rectiligne

Dans le cas de la figure 15b) – deuxième région de distillation discontinue, la présence des frontières de distillation basique et discontinue n’influence pas les coupes qui suivent alors le principe énoncé pour les diagrammes sans frontières :

- un distillat P_1 situé au nœud instable de la région de distillation discontinue,
- un distillat P_2 situé au point de selle de la région lorsqu’il n’y a plus de constituant léger dans la colonne et que la composition du bouilleur a rejoint le côté I-H.

Nota Bene : dans les deux cas, il reste dans le bouilleur un mélange azéotropique de température d’ébullition maximale. Ce n’est généralement pas souhaité.

4 - Cas iii : frontière de distillation courbe

L’existence d’une frontière courbe complique le problème puisque la composition des distillats ne sera plus égale à une valeur fixe correspondant à un point singulier. En outre, la courbure convexe ou concave va aussi affecter la composition des distillats. Finalement, des frontières de distillation discontinue peuvent apparaître.

La figure 16 illustre ces différents cas. Il s’agit d’un diagramme N 430 / P 017. Il présente un azéotrope de température d’ébullition maximale point de selle entre le constituant pur léger L et le constituant pur intermédiaire I et un azéotrope de température d’ébullition maximale nœud stable entre le constituant pur intermédiaire I et le constituant pur lourd H.

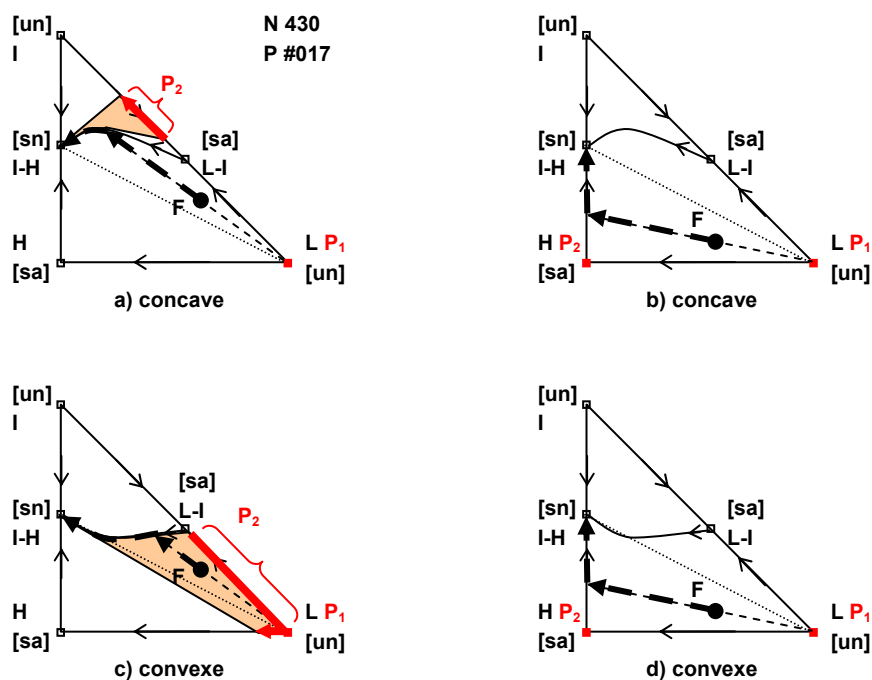


Figure 16. Chemin théorique du bouilleur dans le cas d’une distillation discontinue en configuration classique / rectification – frontière courbe concave ou convexe

Dans les cas 16b) et 16d), la séquence des coupes de distillat est identique à celle en l’absence de frontière.

Dans le cas où l’alimentation F est située dans la région **concave** (figure 16a)), les coupes sont :

- un distillat P_1 situé au nœud instable de la région de distillation discontinue. Lorsque le bouilleur a atteint la frontière de distillation, le distillat change et on obtient alors :

- un distillat P_2 **de composition variable** mais toujours tangentielle au chemin de la composition du bouilleur le long de la frontière de distillation basique vers le nœud stable. On constate en particulier :
 - qu'elle n'est jamais égale à la composition du point de selle de la région de distillation discontinue.
 - qu'elle est située dans une région de distillation basique **différente** de celle où était située l'alimentation.
 - qu'elle court le long du côté $[L_I]$ en direction du constituant I sans l'atteindre (flèche pleine).

Ce cas permet donc de traverser une frontière de distillation basique. Noter que cette propriété est intéressante puisqu'elle s'affranchit de l'azéotrope L-I. Elle est propre à la distillation discontinue et ne s'applique pas à la distillation continue pour laquelle les produits sont toujours situés dans une même région de distillation basique approximativement sur une courbe de résidu.

Dans le cas où l'alimentation F est située dans la région **convexe** (figure 16c)), les coupes sont :

- un distillat P_1 situé au nœud instable de la région de distillation discontinue. Lorsque le bouilleur a atteint la frontière de distillation, le distillat change et on obtient alors :
- un distillat P_2 **de composition variable** mais toujours tangentielle au chemin de la composition du bouilleur le long de la frontière de distillation basique vers le nœud stable. On constate en particulier :
 - qu'elle n'est jamais égale à la composition du point de selle de la région de distillation discontinue.
 - qu'elle est située dans la même région de distillation basique que celle où était située l'alimentation.
 - qu'elle court le long du côté $[L_I]$ englobe même la composition de la première coupe et termine sur le côté $[H_I]$ lorsque la composition du bouilleur atteint l'azéotrope I-H (flèche pleine).

Nota Bene : dans tous ces cas, il reste dans le bouilleur un mélange azéotrope de température d'ébullition maximale. Ce n'est pas généralement pas souhaité.

VII - CONFIGURATIONS DE COLONNES

Les figures 14, 15 et 16 ont illustré les principes de détermination graphique des coupes de distillat et de la trajectoire du bouilleur pour une colonne de distillation discontinue en configuration rectification (alimentation au bouilleur et soutirage en tête sous la forme d'un distillat). Une telle colonne permet de soutirer en premier un constituant ou un mélange azéotrope ayant une température de bulle minimale dans la région de distillation discontinue concernée. C'est le nœud instable de la région de distillation discontinue.

Que se passe-t-il lorsqu'on veut récupérer le nœud stable ou un point de selle parce que celui-ci représente la valeur ajoutée principale du mélange ?

- ➔ **Nouvelles configurations et nouveaux modes opératoires en distillation discontinue (thèse d'Ivonne Rodriguez-Donis, collaborations CNRS – Cuba, Collaboration PAI Balaton – Hongrie)**

Les principes généraux sont rassemblés dans les deux tableaux 4 et 5 relatifs aux procédés respectivement discontinus et continus. En gras les configurations étudiées dans mes activités de recherche.

A chaque fois, la démarche est la suivante : se fixant un objectif (ex. séparer par distillation un constituant de température d'ébullition intermédiaire), un nouveau procédé est imaginé et la faisabilité est analysée sur le papier ou bien avec des outils simples. Puis viennent la modélisation et la simulation et enfin quelques expériences pour valider le mode opératoire.

Les expériences ont toujours été réalisées hors du laboratoire par l'intermédiaire des collaborations avec Cuba et la Hongrie. Mes partenaires ont des facilités expérimentales et une maîtrise que je ne possède pas et dans laquelle je n'ai pas jusqu'alors senti le besoin de m'investir. Le département Procédés et Systèmes apporte la maîtrise des outils de modélisation et de simulation, indifféremment des outils commerciaux tels que ceux distribués par Prosim (Prophy+ et BibphyAddIn pour la thermodynamique, ProsimBatch pour la distillation discontinue, Procasse et ProsimPlus pour la simulation statique des procédés) et des outils « maison » tels que le solveur DISCO ou le logiciel de calcul des courbes de résidu. En général, le développement de nouveaux modèles se fait avec des outils maisons, mais une action soutenue par l'ANVAR en 1999 avait consisté à adapté le progiciel ProsimBatch pour la simulation de la distillation discontinue hétéroazéotropique.

Comme le montre le tableau 5, tous les types de procédés de distillation discontinue sont maintenant étudiés. En distillation continue, constituant l'immense majorité des travaux

Constituant à récupérer	Type de système	Procédé de distillation continu	activité de recherche contexte / années
noeud instable [UN]	Homogène L – V	- colonne simple alimentation azéotropique	
noeud stable [SN]		- colonne simple alimentation azéotropique	
point de selle [Sa]		- colonne double alimentation extractive - colonne simple soutirage intermédiaire	- collaboration PAI Balaton Hongrie / 2002-2003 - collaboration CNRS Cuba / 2002-2003
noeud instable [UN]	hétérogène L – L – V	- colonne simple alimentation hétéroazéotropique	- contrat de recherche ELF Atochem / 1998- 1999 - collaboration avec la suisse (2002)
noeud stable [SN]		- colonne simple alimentation hétéroazéotropique	
point de selle [Sa]		- colonne double alimentation extractive - colonne simple soutirage intermédiaire	- collaboration PAI Balaton Hongrie et collaboration CNRS Cuba / 2002-2003

Tableau 4. Synthèse des travaux réalisés sur la distillation continue

disponibles dans la littérature, des cas complexes ont été étudiés : multiplicité des régimes permanents de séquences de colonne hétéroazéotropique continues, et distillation continue extractive hétéroazéotropique.

Les travaux que j'encadre ont en particulier « défriché » la faisabilité de tous les procédés de distillation discontinue hétérogène et le procédé de distillation continue extractive hétérogène.

Constituant à récupérer	Type de système	Procédé de distillation discontinue	activité de recherche correspondante / années
nœud instable [UN]		- rectification	
		- stripper	- thèse Ivonne Rodriguez-Donis / 1999-2002
nœud stable [SN]			- collaboration CNRS Cuba / 2002-2003
	Homogène L – V	- bac intermédiaire	- collaboration PAI Balaton Hongrie / 2002-2003
point de selle [Sa]		- colonne extractive	- collaboration CNRS Cuba / 2002-2003
Plusieurs constituants purs d'un mélange azéotropique		- séquence de colonnes avec règles de sélection de tiers corps	- thèse Ivonne Rodriguez-Donis / 1999-2002 - projet ADEME – Prosim / 2002-2004
nœud instable [UN]		- rectification	- thèse Ivonne Rodriguez-Donis / 1999-2002 - collaboration CNRS Cuba / 2002-2003
		- stripper	- thèse Ivonne Rodriguez-Donis / 1999-2002
nœud stable [SN]			- collaboration CNRS Cuba / 2002-2003
	hétérogène L – L – V	- bac intermédiaire	- thèse Ivonne Rodriguez-Donis / 1999-2002
point de selle [Sa]		- colonne extractive	- collaboration CNRS Cuba / 2002-2003
Plusieurs constituants purs d'un mélange azéotropique		- séquence de colonnes avec règles de sélection de tiers corps	- thèse Ivonne Rodriguez-Donis / 1999-2002 - projet ADEME – Prosim / 2002-2004

Tableau 5. Synthèse des travaux réalisés sur la distillation discontinue

Cependant, il reste encore du travail notamment pour développer des outils de conception de ces procédés indiquant les valeurs optimales des paramètres opératoires. Ces outils sont indispensables pour envisager une diffusion de ces modes opératoires dans l'industrie. C'est dans cette direction que l'on s'oriente avec le projet ADEME-Prosim qui mobilisera au final près de 40 hommes-mois côté Laboratoire de Génie Chimique et autant côté Prosim pour développer un outil de simulation et d'optimisation de séquences de colonnes de distillation discontinue applicable à tous les cas cités dans le tableau 5 : systèmes homogène / hétérogène en configuration rectification / stripper / bac intermédiaire / extractive.

Tous ces travaux ont fait l'objet de publications dont les principales sont rassemblées dans la partie C et nous ne détaillons ci-dessous que les principes généraux des différents procédés de distillation discontinue et de leurs modes opératoires. Quant à l'étude sur la distillation continue hétéroazéotrope, le lecteur se référera à l'extrait de livre en français dans la partie C.

1 - Distillation discontinue – Configuration rectification

La configuration Rectification est la plus communément employée en distillation discontinue : la colonne est alimentée en pied au bouilleur. Un distillat est soutiré en tête de la colonne.

Les figures 14, 15 et 16 résument les différents cas selon qu'il existe ou non une frontière de distillation discontinue rectiligne ou courbe. Le premier distillat est situé au voisinage du nœud instable de la région de distillation discontinue.

Habituellement, plusieurs tâches se succèdent :

- tâche 1_Rectification : remplissage (obligatoire): on chauffe la charge introduite dans le bouilleur jusqu'à ébullition. Dès lors se dégage de la vapeur qui monte dans la colonne. Dans ProsimBatch la vapeur qui arrive sur un plateau est condensée en totalité, remplit le plateau puis monte vers le plateau situé au-dessus. Remarquons que cette procédure est incorrecte puisqu'en réalité lors de la phase de remplissage, le liquide condensé sur les plateaux redescend aussi vers le bouilleur pendant le remplissage. Dans la pratique, cette étape est courte, son influence faible et cette inexactitude n'est pas gênante.
- tâche 2_Rectification : distillation à reflux infini : la colonne fonctionne à reflux total / infini : la vapeur qui sort en tête de la colonne est condensée et renvoyée en totalité dans la colonne sous forme d'un courant liquide descendant vers le bouilleur. La force motrice (écart entre les compositions liquide et vapeur sur un plateau) permet d'enrichir en constituants les plus volatils la phase vapeur et d'enrichir en constituants les moins volatils la phase liquide. Notons qu'à la fin de cette étape, on obtient un régime permanent au sein de la colonne dont le profil de composition liquide suit approximativement l'allure d'une courbe de résidu. L'objectif de cette tâche sans soutirage est d'obtenir le nœud instable en tête.
- tâche 3_Rectification : distillation avec une politique de reflux : après condensation de la vapeur de tête, on récupère une partie du liquide sous forme de distillat tandis que l'autre est renvoyée dans la colonne. Le soutirage du distillat se fait au niveau du condenseur – décanteur. C'est une tâche dynamique où les compositions sont en constante évolution. Différentes politiques de reflux sont possibles :
 1. reflux fixe : une valeur du taux de reflux est imposée
 2. reflux variable au cours du temps : la programmation du reflux peut être linéaire, couplée à une mesure de la température de tête, ...

Plusieurs tâches de distillation avec politique de reflux peuvent se succéder, par exemple plusieurs tâches de reflux fixe avec des valeurs différentes (politique du « reflux continu par intervalle »).

Il existe aussi une autre politique de reflux, la politique de reflux tout ou rien qui est une succession de tâches de reflux total et de distillation à reflux fixe.

➔ Distillation discontinue hétérogène (thèse d'Ivonne Rodriguez-Donis)

Dans le cas où le mélange à distiller est hétérogène, les travaux de la thèse d'Ivonne Rodriguez-Donis ont montré qu'un certain nombre de spécificités nouvelles apparaissent parce que l'existence de la zone hétérogène permet de nouvelles politiques de reflux. Les caractéristiques nouvelles de la distillation discontinue hétérogène par rapport à la distillation discontinue homogène sont :

- Nombreuses politiques de reflux conduisant à plus d'alternatives pour la conception,
- Séquences de distillation simplifiées avec en particulier moins de tâches à réaliser,
- Réduction de la consommation en entraîneur,
- Franchissement possible des frontières de distillation du fait de la particularité de la ligne de vapeur dans la zone hétérogène.

Plus de détails sont fournis dans les publications mises en fin de manuscrit R10 (RODRIGUEZ-DONIS, V. GERBAUD, X. JOULIA. Heterogeneous Entrainer Selection Rules for the Separation of Azeotropic and Close Boiling Point Mixtures by Heterogeneous Batch Distillation. *Ind. Chem. Eng. Res.*, 40 (20), 4935-4950, 2001) et R12 (RODRIGUEZ-DONIS, V. GERBAUD, X. JOULIA. Feasibility of Heterogeneous Batch Distillation Processes. *AIChE Journal*, 48 (6), 1168-1178, 2002).

L'exemple fil rouge de la thèse d'Ivonne Rodriguez-Donis a consisté à chercher un tiers corps pour séparer le mélange azéotrope eau – acétonitrile qui est un résidu intermédiaire de procédés pharmaceutiques. Aucun tiers corps homogène n'a donné satisfaction à la différence de tiers corps partiellement miscibles avec l'eau, tels que l'acrylonitrile. La figure 17 représente cet exemple ainsi que la succession des tâches de la distillation. On constate qu'il faut une seule colonne pour séparer le mélange eau – acétonitrile en présence d'acrylonitrile.

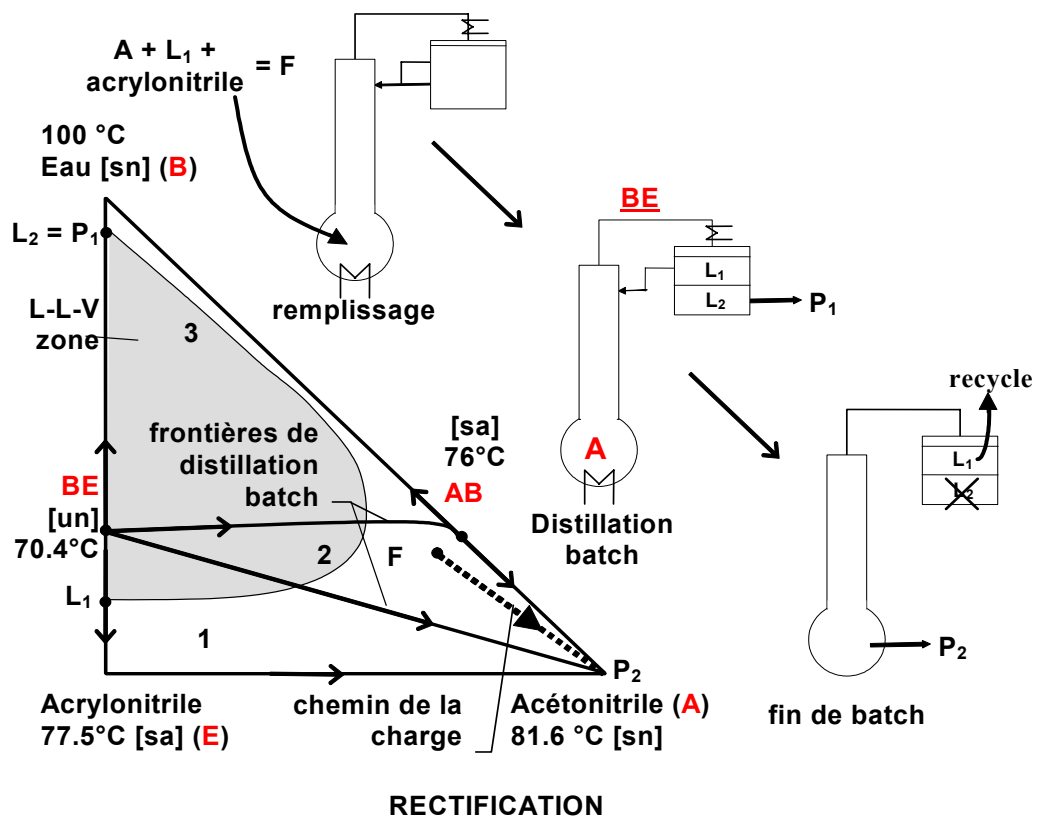


Figure 17. Distillation de acétonitrile (A) + eau (B) avec acrylonitrile (E) par rectification batch hétérogène.

Dans la figure ci-dessus, on distille un mélange ternaire acétonitrile (A) – eau (B) auquel on ajoute un tiers corps, l'acrylonitrile (E) dans un procédé de distillation discontinue hétérogène. Les propriétés thermodynamiques du mélange ternaires sont les suivantes : l'eau et l'acétonitrile forment un azéotrope homogène à température d'ébullition minimale ($T = 76^{\circ}\text{C}$, $x_{\text{acéto}} \cong 0,7$), l'eau et l'acétonitrile forment un azéotrope hétérogène à température d'ébullition minimale ($T = 70,4^{\circ}\text{C}$, $x_{\text{acrylo}} \cong 0,71$), une frontière de distillation basique incurvée joint les deux azéotropes. Dans notre cas particulier de la distillation discontinue, une autre frontière de distillation batch, rectiligne, joint l'azéotrope hétérogène au nœud stable acétonitrile. Le diagramme ternaire est ainsi divisé en trois régions de distillation batch :

- la région 1 est délimitée par le nœud instable azéotrope hétérogène (BE), le nœud stable acétonitrile (A) et le point selle acrylonitrile (E) ;
- la région 2 est délimitée par le nœud instable azéotrope hétérogène (BE), le nœud stable acétonitrile (A) et le point selle azéotrope homogène (AB) ;
- la région 3 est délimitée par le nœud instable azéotrope hétérogène (BE), le nœud stable eau (B) et le point selle azéotrope homogène (AB).

A noter qu'en distillation continue, les régions 1 et 2 ne forment qu'une seule région de distillation basique dans laquelle les courbes de résidu joignent le nœud instable (azéotrope hétérogène BE) au nœud stable (acétonitrile A). Ainsi, la rectification d'un mélange situé dans l'une des trois régions au choix permettra d'obtenir dans la vapeur de tête un mélange proche du nœud instable, l'azéotrope hétérogène. Cependant, du fait de la démixtion de cette vapeur lorsqu'elle est condensée en deux phases liquides L_1 et L_2 , une politique de reflux où la totalité de la phase L_1 est refluée et la totalité de la phase L_2 est soutirée comme distillat permet de voir la composition de la charge se diriger vers un point situé proche (pas exactement) du nœud stable, en ligne droite opposée de la composition du distillat L_2 . Ainsi, ce procédé permet d'obtenir les deux constituants initiaux eau et acétonitrile qui forment un azéotrope : le distillat est riche en eau ($x_{\text{eau expérimental}} = 0,918$; $x_{\text{eau simulée}} = 0,948$) et la charge finale est riche en acétonitrile ($x_{\text{eau expérimental}} = 0,9985$; $x_{\text{eau simulée}} = 0,994$) (R7 I. RODRIGUEZ-DONIS, E. PARDILLO-FONTDEVILLA, V. GERBAUD, X. JOULIA. Synthesis, Experiments and Simulation of Heterogeneous Batch Distillation Processes, *Comput. Chem. Eng.*, 4-6, 799-806, 2001).

La modélisation nécessite d'adapter la figure 13 relative à la distillation homogène pour tenir compte des différentes politiques de reflux qui doivent être envisagées (figure 18) :

Considérons que la vapeur sortant en tête (V, y_2) est totalement condensée en une phase liquide globale L° dont la composition x° est égale à celle du nœud instable hétéroazéotropique. Alors, une séparation liquide – liquide se produit dans le décanteur à température fixée : la phase riche en entraîneur L_R avec une composition x_R et la phase pauvre en entraîneur L_W avec une composition x_W . En général, la phase lourde L_H est la phase riche en entraîneur et la phase légère L_L est la phase pauvre en entraîneur. Définissons le taux de partage ω de la phase légère par rapport à la phase globale L° :

$$L_L = \omega L^{\circ} \text{ et } L_H = (1 - \omega) L^{\circ} \quad [20]$$

Le taux de partage ω dans le décanteur est défini par la position de la composition hétéroazéotropique sur la ligne d'équilibre liquide – liquide du mélange binaire.

Lorsque le soutirage d'un distillat commence, le reflux liquide L dans la colonne peut être une combinaison des deux phases liquide L_R et L_W . De surcroît, on peut envisager de refluer plus de phase légère qu'il n'en rentre dans le décanteur via L° . De même pour le reflux de la phase lourde. Une telle politique de reflux est très versatile et permet de diriger à volonté le chemin du bouilleur tout au long de la distillation.

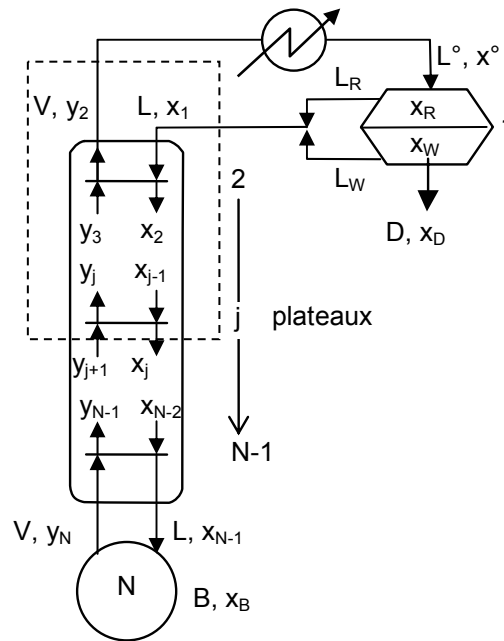


Figure 18. Schéma d'une colonne de distillation discontinue en configuration rectification hétérogène.

La faisabilité de la distillation discontinue hétérogène est assurée lorsqu'à tout instant du procédé, la composition dans le bouilleur et la composition liquide x_1 quittant le décanteur sont reliées par un profil de composition. En outre, la vapeur de tête y_2 en équilibre avec x_1 doit être dans la région d'immiscibilité à la température du décanteur. En supposant que le distillat est constitué de la phase pauvre en entraîneur, les différentes politiques de reflux imaginées sont :

1. seule la phase riche en entraîneur est refluxée. Le débit de distillat D est égal à celui de la phase pauvre en entraîneur contenue dans la phase liquide globale L° : $D = (1 - \omega) \cdot V$. Le débit de reflux peut alors être :
 - 1.1. égal à celui de la phase riche en entraîneur contenue dans L° . Dans ce cas, le volume de la phase riche en entraîneur dans le décanteur reste constant et égal à sa valeur à la fin de la tâche de reflux infini. $L = \omega \cdot V$.
 - 1.2. une fraction θ ($0 < \theta < 1$) de la phase riche en entraîneur contenue dans L° . Dans ce cas, le volume de la phase riche en entraîneur dans le décanteur augmente par rapport à sa valeur à la fin de la tâche de reflux infini. $L = \theta \cdot \omega \cdot V$ et $0 < \theta < 1$.
 - 1.3. une fraction θ ($\theta > 1$) supérieure à la phase riche en entraîneur contenue dans L° . Dans ce cas, le volume de la phase riche en entraîneur dans le décanteur diminue par rapport à sa valeur à la fin de la tâche de reflux infini. $L = \theta \cdot \omega \cdot V$ mais $\theta > 1$.
2. une combinaison de la phase riche et pauvre en entraîneur est refluxée. La fraction φ de la phase pauvre en entraîneur contenue dans L° définit le débit de la phase pauvre qui est refluxé. Le reste est soutiré comme distillat D . $0 < \varphi < 1$ et $D = (1 - \varphi) \cdot (1 - \omega) \cdot V$. Le débit de reflux peut alors être :
 - 2.1. égal à celui de la phase riche en entraîneur contenue dans L° . Dans ce cas, le volume de la phase riche en entraîneur dans le décanteur reste constant et égal à sa valeur à la fin de la tâche de reflux infini. $L = \omega \cdot V + \varphi \cdot (1 - \omega) \cdot V$.
 - 2.2. une fraction θ ($0 < \theta < 1$) de la phase riche en entraîneur contenue dans L° . Dans ce cas, le volume de la phase riche en entraîneur dans le décanteur augmente par

rapport à sa valeur à la fin de la tâche de reflux infini. $L = \theta \cdot \omega \cdot V + \varphi \cdot (1 - \omega) \cdot V$ et $0 < \theta < 1$ et $0 < \varphi < 1$.

- 2.3. une fraction θ ($\theta > 1$) supérieure à la phase riche en entraîneur contenue dans L° . Dans ce cas, le volume de la phase riche en entraîneur dans le décanteur diminue par rapport à sa valeur à la fin de la tâche de reflux infini. $L = \theta \cdot \omega \cdot V + \varphi \cdot (1 - \omega) \cdot V$ mais $\theta > 1$ et $0 < \varphi < 1$.

Avec ces paramètres, les équations définissant le bilan matière global et partiel de la colonne et le chemin du bouilleur (équations 15, 16 et 19) deviennent :

$$\begin{aligned} \frac{dB}{dt} &= L - V \\ &= \theta \cdot \omega \cdot V + \varphi \cdot (1 - \omega) \cdot V - (\omega \cdot V + (1 - \omega) \cdot V) \\ &= (\theta - 1) \cdot \omega \cdot V - (1 - \varphi) \cdot (1 - \omega) \cdot V \\ &= (\theta - 1) \cdot \omega \cdot V - D \end{aligned} \quad [21]$$

$$\begin{aligned} \frac{d(B \cdot x_B)}{dt} &= L \cdot x_1 - V \cdot y_2 \\ &= \theta \cdot \omega \cdot V \cdot x_R + \varphi \cdot (1 - \omega) \cdot V \cdot x_W - (\omega \cdot V \cdot x_R + (1 - \omega) \cdot V \cdot x_W) \\ &= (\theta - 1) \cdot \omega \cdot V \cdot x_R - (1 - \varphi) \cdot (1 - \omega) \cdot V \cdot x_W \\ &= (\theta - 1) \cdot \omega \cdot V \cdot x_R - D \cdot x_W \end{aligned} \quad [22]$$

avec $\theta > 0$ et $0 < \varphi < 1$ et $D = (1 - \varphi) \cdot (1 - \omega) \cdot V$.

En substituant l'équation 21 dans l'équation 22, on obtient le chemin de la composition du bouilleur.

$$\frac{dx_B}{dt} = \frac{(1 - \theta) \cdot \omega \cdot V}{B} (x_B - x_R) + \frac{D}{B} (x_B - x_W) \quad [23]$$

Comme le montre la figure 19, la politique de reflux au travers des paramètres θ et φ permet de manipuler le chemin de la composition du bouilleur avec les vecteurs $(x_B - x_R)$ et $(x_B - x_W)$. En particulier la politique de la figure 19b permet d'obtenir le composant B pur dans le bouilleur à la fin de la distillation. C'est ce qui est montré sur un exemple dans la figure 20 pour la séparation du mélange eau – acide formique avec un azéotrope à température d'ébullition maximale. L'ajout de formiate de propyle et l'emploi de différentes politiques de reflux hétérogène (indices 0, 1, 2 et 3) permet contrôler le mouvement de la composition du bouilleur et d'obtenir au distillat l'eau (99,6%mol) et au bouilleur l'acide formique (99,99%). Par ailleurs, dans cet exemple, le chemin du bouilleur franchit une frontière de distillation parce que la ligne de vapeur tire le profil de composition à travers la frontière à la fin de l'étape de reflux infini.

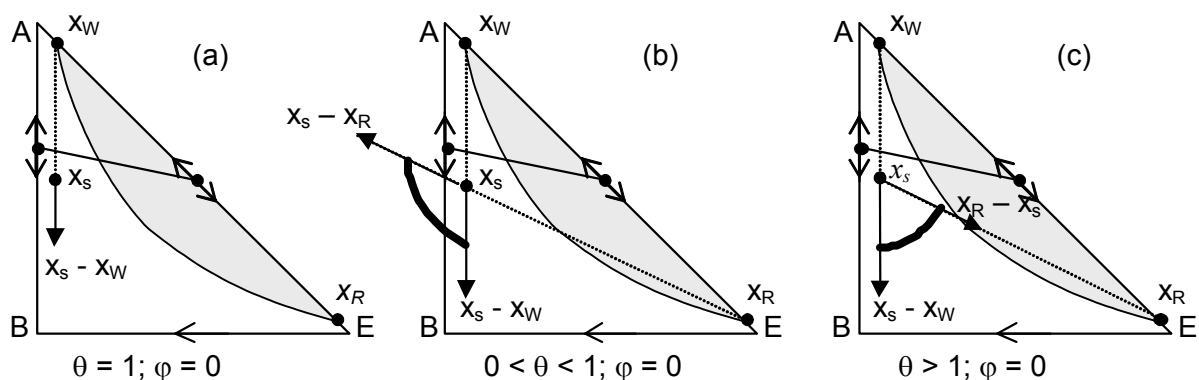


Figure 19. Politiques de reflux d'une colonne de distillation discontinue en configuration rectification hétérogène.

Les seules contraintes de ces politiques de reflux sont liées au volume des phases dans le décanteur qui peuvent soit se vider, soit déborder. On voit alors la nécessité de disposer d'outils capable d'optimiser une telle politique de reflux. C'est ce qui est envisagé dans le cadre du projet ADEME-Prosim.

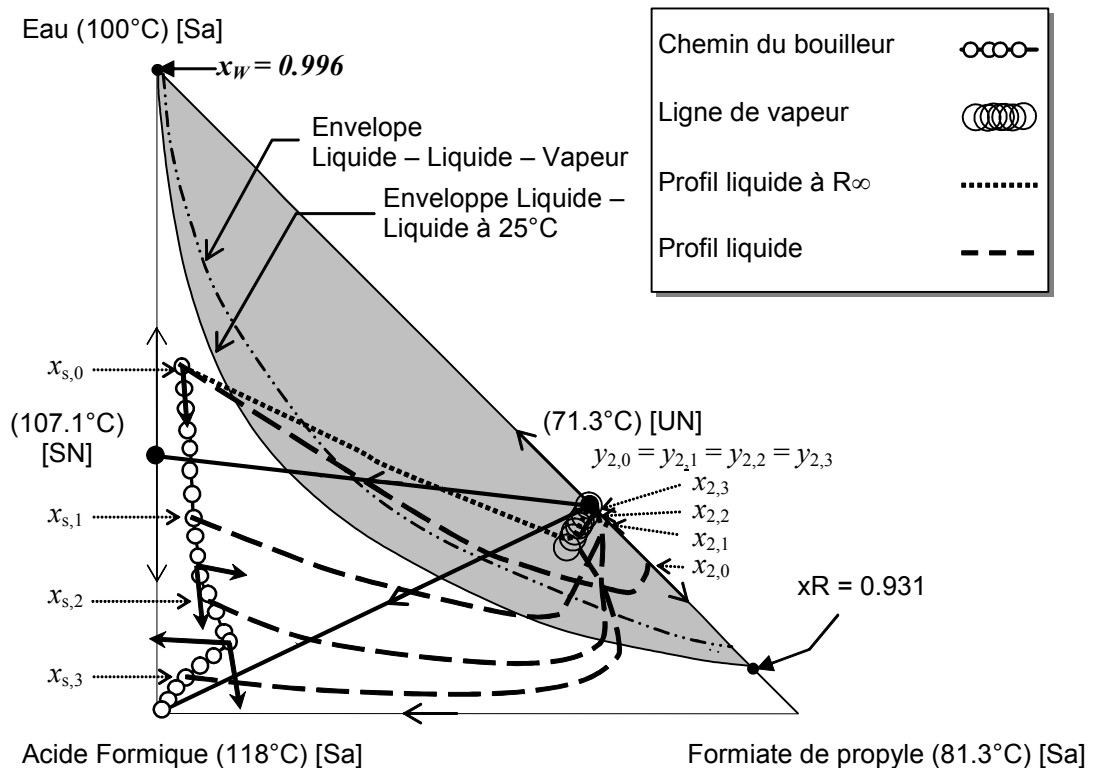


Figure 20. Distillation discontinue en configuration rectification hétérogène d'un mélange eau – acide formique avec ajout de formiate de propyle.

2 - Distillation discontinue – Configuration stripper

La configuration Stripper est moins fréquente en distillation discontinue : la charge initiale est placée dans un bac en tête de la colonne. Le soutirage d'une recette se fait en pied de la colonne. Elle présente l'avantage de permettre d'obtenir le constituant lourd – le moins volatil – dans cette recette. Dans le cas de la distillation d'un mélange multiconstituant formant des azéotropes, distillation effectuée dans une colonne comportant suffisamment de plateaux et opérée avec un taux de reflux suffisamment élevé, on trouvera majoritairement dans la recette le constituant le moins volatil (le nœud stable) de la région de distillation dans laquelle se trouvait la composition de la charge introduite initialement dans le bouilleur.

Outre la récupération directe du constituant lourd, l'un des avantages du stripper est de maintenir la plus grande partie de la charge dans le décanteur qui peut être sous refroidi. C'est important si l'on a des constituants sensibles à la chaleur (ex risques d'explosion, ...).

➔ Distillation discontinue dans un stripper (thèse d'Ivonne Rodriguez-Donis)

Dans le cadre de la thèse d'Ivonne Rodriguez-Donis, nous avons décrit la procédure de simulation d'un stripper avec le simulateur ProsimBatch, aucun autre simulateur commercial n'étant en mesure de la faire. Pour cela, les équations définissant la rétention du bouilleur ont été modifiée. Le schéma de principe de la colonne stripper est présenté sur la figure 21.

Habituellement, plusieurs tâches se succèdent :

le constituant pur intermédiaire I et un azéotrope de température d'ébullition minimale point de selle entre le constituant pur intermédiaire I et le constituant pur lourd H.

Dans tous les cas, la séquence des coupes soutirées en pied de la colonne est :

- un soutirage SL_{N1} situé au nœud stable de la région de distillation discontinue. Lorsque le bouilleur a atteint la frontière de distillation, le distillat change et on obtient alors :
- un soutirage SL_{N2} **de composition variable** mais toujours tangentielle au chemin de la composition du bac de tête le long de la frontière de distillation basique vers le nœud instable. On constate en particulier :
 - qu'elle n'est jamais égale à la composition du point de selle de la région de distillation discontinue.
 - qu'elle peut être située dans une région de distillation basique **différente** de celle où était située l'alimentation (figure 20 a et d).
 - qu'elle court le long du côté [I_H] en direction du constituant I (cas a et b concave) ou H (cas c et d convexe) sans l'atteindre.

Comme dans le cas de la rectification, en présence de frontières de distillation courbe, un stripper permet de traverser une frontière de distillation basique. Noter que cette propriété est intéressante puisqu'elle s'affranchit de l'azéotrope L-I.

3 - Distillation discontinue – Configuration bac intermédiaire

La configuration avec bac intermédiaire (middle vessel column abréviation MVC) a été proposée au début des années 90 en distillation discontinue : la charge initiale est placée dans un large bac situé au milieu de la colonne. Une partie est aussi placée dans le bouilleur de façon à permettre le remplissage de la colonne. Le soutirage d'un distillat se fait en pied de la colonne [CHE 99a ; CHE 99b ; CHE 99c ; WAR 00]. Elle présente l'avantage de permettre d'obtenir un constituant de volatilité intermédiaire dans ce bac. Les soutirages se font en tête (distillat léger) ET en pied (recette lourde)

Dans le cas d'une distillation d'un mélange multiconstituant formant des azéotropes, distillation effectuée dans une colonne comportant suffisamment de plateaux et opérée avec un taux de reflux suffisamment élevé, on trouvera dans le distillat/soutirage majoritairement un constituant de volatilité intermédiaire (un point de selle) de la région de distillation dans laquelle se trouvait la composition de la charge introduite initialement dans le bouilleur.

Avec cette configuration, de très nombreux systèmes opératoires et configurations alternatives sont possibles :

- Ajout de plusieurs bacs intermédiaires (configuration multivessel),
- Bypass du bac intermédiaire par tout ou partie de la vapeur, tout ou partie du liquide,
- Mélange hétérogène.

Les travaux que j'encadre ont concerné la faisabilité et la simulation de ce dernier cas, la distillation discontinue hétérogène en colonne avec bac intermédiaire.

Avec ses soutirages en tête et en pied, la distillation discontinue avec un bac intermédiaire ressemble à une colonne continue avec un soutirage latéral mais, elle est fondamentalement différente ; il n'y a pas d'alimentation en continue et par conséquent son fonctionnement est dynamique. C'est ainsi que le profil de composition dans la colonne qui suit approximativement une courbe de résidu n'évolue pas ou peu dans une colonne continue. Dans le procédé discontinue, le profil saute d'une courbe de résidu à l'autre au cours du temps. Ainsi, la composition dans le bac intermédiaire évolue et comme expliqué en dessous peut s'approcher de la composition d'un point de selle. Dans la colonne continue, la composition du soutirage intermédiaire en constituant point de selle sera très loin de 100%, contrainte par la courbe de résidu sur laquelle est vérifiée le bilan de matière.

➔ **Distillation discontinue hétérogène avec un bac intermédiaire (collaboration France – Cuba avec Ivonne Rodriguez-Donis)**

La distillation discontinue d'un mélange hétérogène dans une colonne avec un bac intermédiaire peut présenter des avantages certains : ainsi la figure 25 montre qu'il est possible avec une unique colonne et une seule tâche de séparer le mélange quaternaire eau – acétonitrile – acrylonitrile – acide acétique. La figure 26 montre que l'utilisation d'une configuration rectification ou stripper nécessite plus de tâches ou plus de colonne.

Cet avantage certain en termes économiques est confirmé par la modélisation qui met en évidence la possibilité de 'piloter' le chemin de la composition du bouilleur en jouant sur les soutirages. Cependant la mise en pratique n'a pour l'instant pas été concrétisée et il n'y a pas d'installations industrielles fonctionnant avec une colonne avec bac intermédiaire. En effet, de nombreuses questions restent à résoudre : position du bac intermédiaire, taille, valeur des différents reflux, contrôle,

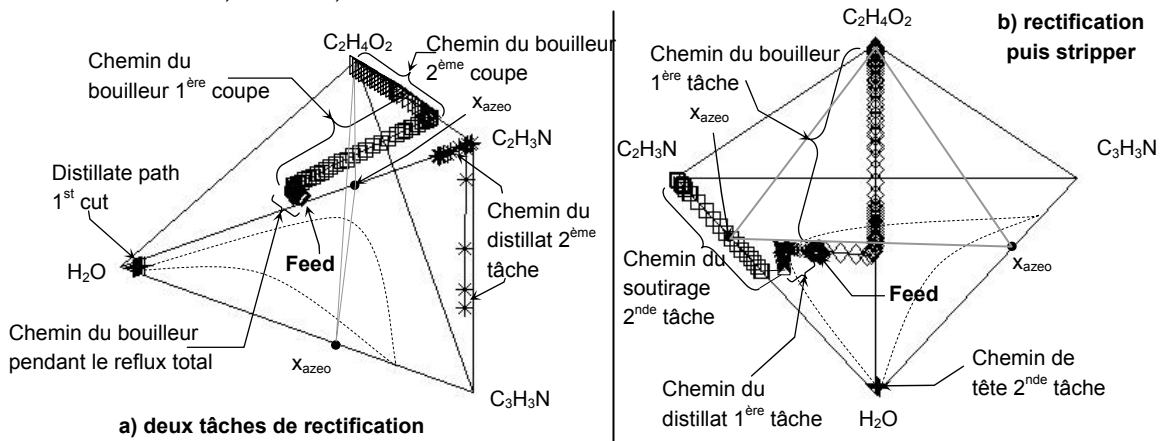


Figure 25. séparation du mélange quaternaire eau – acétonitrile – acrylonitrile – acide acétique par distillation discontinue en configuration stripper ou rectification.

La figure 27 présente un schéma d'une colonne discontinue avec un bac intermédiaire de rétention U_M et de composition x_M .

Les résultats qui suivent n'ont pas été publiés et restent la propriété exclusive de ses auteurs.

L'analyse du fonctionnement de la colonne est le suivant :

Après la tâche de reflux infini, la vapeur de tête (V, y_2) est complètement condensée en une phase liquide globale de composition égale à celle du nœud instable de la région de distillation

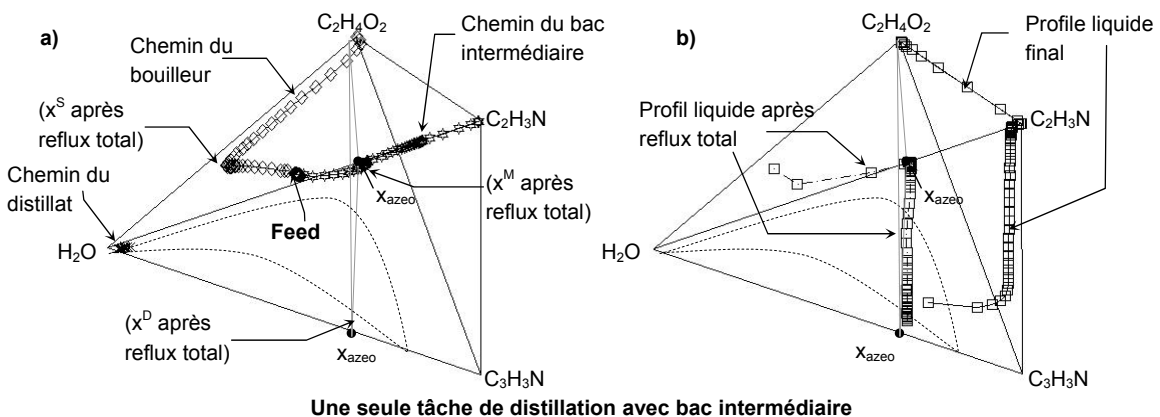


Figure 26. séparation du mélange quaternaire eau – acétonitrile – acrylonitrile – acide acétique par distillation discontinue en configuration bac intermédiaire.

discontinue où est située l'alimentation, par exemple un azéotrope hétérogène. Dans ce cas, une démixtion se produit dans le décanteur à température fixée et donne deux phases en équilibre : une phase riche en entraîneur (L_R, x_R) et une phase pauvre en entraîneur (L_W, x_W). leur proportion est définit par le taux de partage liquide – liquide ω :

$$V = L_R + L_W = \omega \cdot V + (1 - \omega) \cdot V = L + D = L'_R + L'_W + D \quad [25]$$

On suppose que le distillat est constitué par une portion de la phase pauvre en entraîneur. Lorsque les soutirages commencent, le reflux liquide L peut être composé soit de la phase riche en entraîneur L'_R (politique de reflux I) soit par une combinaison des deux phases du décanteur L'_R et L'_W (politique de reflux II). La table 6 montre les différentes politiques de reflux et leur similitude avec celles décrites auparavant pour la rectification discontinue d'un mélange hétérogène.

	$D = (1 - \varphi) \cdot (1 - \omega) \cdot V$	$L'_W = \varphi \cdot L_W = \varphi \cdot (1 - \omega) \cdot L_W$	$L'_R = \theta \cdot L_R = \theta \cdot \omega \cdot V$
Politique de reflux I $L = L'_R$	$\varphi = 0$		I.1 $\theta = 1$
			I.2 $0 < \theta < 1$
			I.3 $\theta > 1$
Politique de reflux II $L = L'_R + L'_W$	$0 < \varphi < 1$		II.1 $\theta = 1$
			II.2 $0 < \theta < 1$
			II.3 $\theta > 1$

Tableau 6. politiques de reflux de la distillation discontinue de mélanges hétérogènes dans une colonne avec bac intermédiaire.

Les paramètres θ et φ sont identiques (Cf politiques de reflux de la rectification discontinue d'un mélange hétérogène) : le reflux de la phase riche en entraîneur L'_R peut être inférieur, égal ou supérieur ($\theta \geq 0$) à la quantité L_R dans la vapeur V en tête de colonne. Cependant, φ est égal

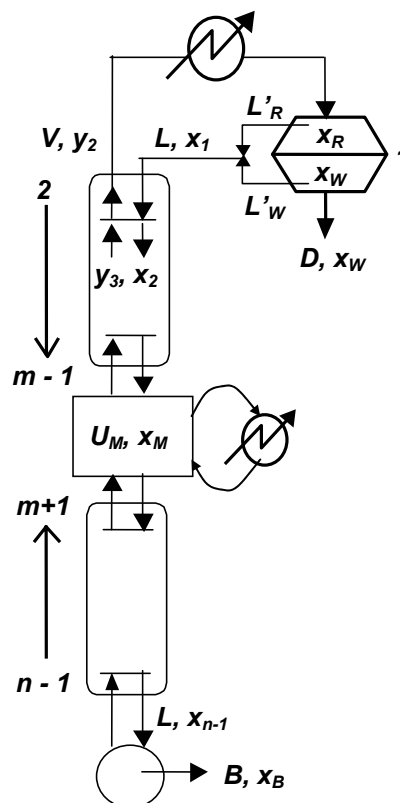


Figure 27. Schéma d'une colonne de distillation discontinue avec un bac intermédiaire

ou inférieur à l'unité de façon à ne pas avoir de débit de distillat négatif.

Définissons les grandeurs :

$$\Psi_i = \frac{P_i}{\sum_{i=1}^{i=m} P_i} \quad [26]$$

où m est le nombre de courants P_i sortant de la colonne et Ψ_i est le rapport de chaque courant sur le total des courants sortant.

$$\sum_{i=1}^{i=m} \Psi_i = 1 \quad [27]$$

La variation de la composition du bac intermédiaire x_M avec le temps s'obtient en écrivant les bilans matière totaux et partiels.

$$\begin{aligned} \frac{dU_M}{dt} &= -V - L - B = -(L_R + L_W) - (L'_R + L'_W) - B = -(L_R + L_W) - (\theta \cdot L_R + \varphi \cdot L_W) - B \\ \frac{dU_M}{dt} &= -(1-\theta) \cdot L_R - (1-\varphi) \cdot L_W - B = -(1-\theta) \cdot L_R - D - B \end{aligned} \quad [28]$$

En appliquant l'équation 26 à chaque courant sortant, on obtient :

$$\Psi_1 = \frac{(1-\theta) \cdot L_R}{(1-\theta) \cdot L_R + D + B} \quad [29]$$

$$\Psi_2 = \frac{D}{(1-\theta) \cdot L_R + D + B} \quad [30]$$

$$\Psi_3 = \frac{B}{(1-\theta) \cdot L_R + D + B} \quad [31]$$

Le bilan partiel s'écrit :

$$\frac{d(U_M \cdot x_M)}{dt} = -(1-\theta) \cdot L_R \cdot x_R - D \cdot x_W - B \cdot x_B$$

en différenciant cette équation et en introduisant un temps adimensionnel :

$$d\xi = \frac{(1-\theta) \cdot L_R + D + B}{U_M} dt \quad [32]$$

$$\frac{dx_M}{d\xi} = \frac{(1-\theta) \cdot L_R \cdot (x_M - x_R) + D \cdot (x_M - x_W) + B \cdot (x_M - x_B)}{(1-\theta) \cdot L_R + D + B} \quad [33]$$

$$d'où \frac{dx_M}{d\xi} = \Psi_1 \cdot (x_M - x_R) + \Psi_2 \cdot (x_M - x_W) + \Psi_3 \cdot (x_M - x_B) \quad [34]$$

Cette équation met en évidence que la composition du bouilleur dépend de la magnitude de trois produits de rapports de débit Ψ_i et de vecteurs $(x_M - x_R)$, $(x_M - x_W)$ et $(x_M - x_B)$ qui définissent un cône de mouvement. L'interprétation graphique est détaillée dans la figure 28 pour un exemple eau – acide acétique – acétate de vinyle en considérant différentes valeurs de θ .

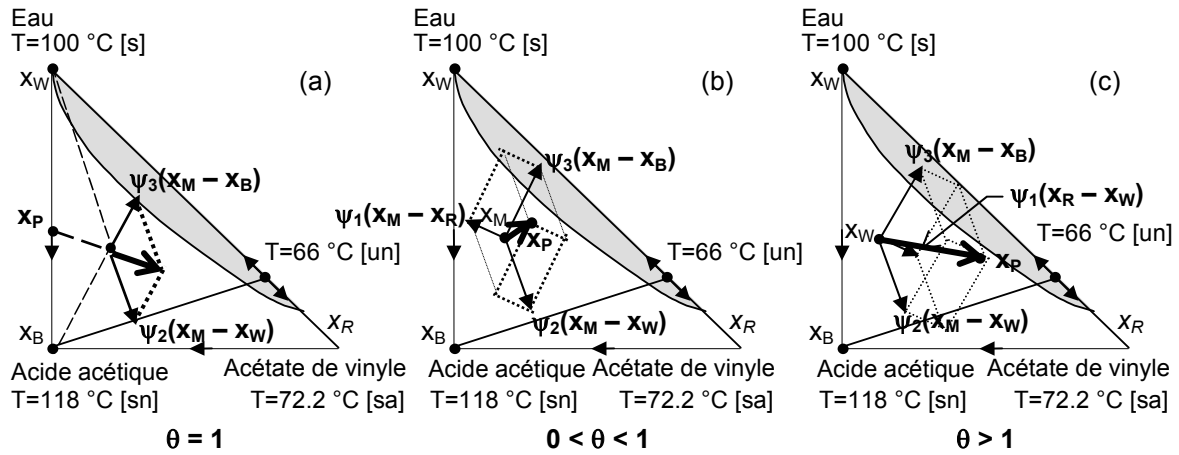


Figure 28. Cône vectoriel de mouvement de la composition du bac intermédiaire de la distillation discontinue de mélanges hétérogènes dans une colonne avec bac intermédiaire

Lorsque $\theta = 1$ (figure 28a), le mouvement de la composition du bac intermédiaire est restreint à imposé par deux vecteur parce qu'alors $\Psi_1 = 0$. on se situe alors dans un cas analogue à celui de la distillation discontinue avec un bac intermédiaire pour un système homogène [CHE 99a].

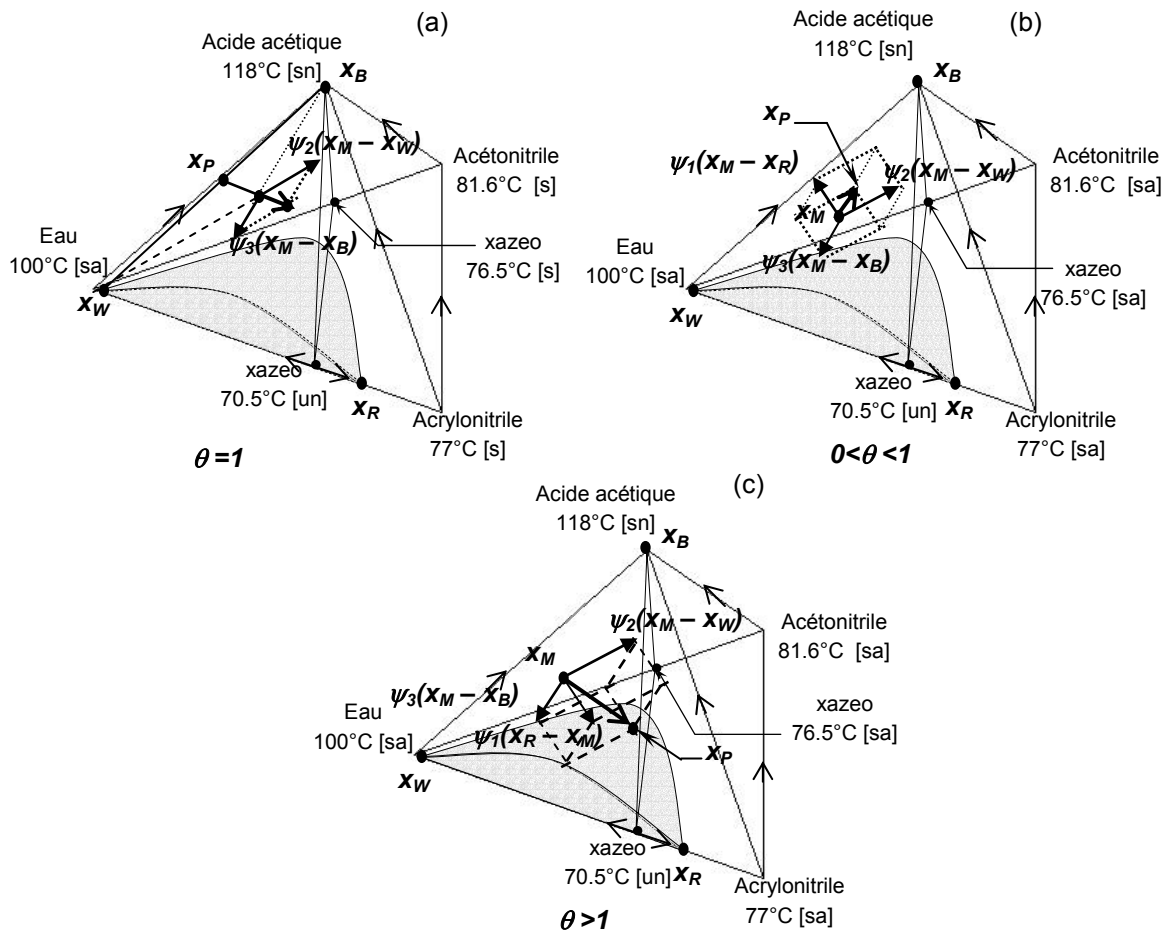


Figure 29. Cône vectoriel tridimensionnel de mouvement de la composition du bac intermédiaire de la distillation discontinue de mélanges hétérogènes dans une colonne avec bac intermédiaire pour un mélange quaternaire.

Les deux grandeurs Ψ_2 et Ψ_3 ont la même signification que les paramètres de la littérature λ_1 et λ_2 ([CHE 99a]. La seule différence vient que pour le système hétérogène le distillat est la phase pauvre en entraîneur x_W et pas l'hétéroazéotrope. Lorsque θ est différent de 1, les possibilités de mouvement de la composition du bac intermédiaire sont étendues.

Le soutirage de plus de deux courants par distillation hétérogène avec bac intermédiaire n'a d'intérêt que pour des mélanges de plus de trois constituants comme les figures 25 et 26 l'illustrent. Pour cet exemple (eau – acétonitrile – acrylonitrile – acide acétique), la figure 29 schématise le cône tridimensionnel de mouvement de la composition du bac intermédiaire.

4 - Distillation discontinue – Configuration rectification extractive

La distillation discontinue extractive a été imaginée dans les années 90 avec les travaux de collègues hongrois [YAT 93 ; LAN 94 ; LEL 98 ; MOD 01]. Depuis, nous sommes en contact et collaborons régulièrement : projet européen AZEO refusé avec Peter Lang, PAI Balaton avec Zoltan Lelkes. Notre contribution consiste à étudier son application aux systèmes hétérogènes.

Comme la distillation discontinue avec un bac intermédiaire, la distillation discontinue extractive permet de soutirer, cette fois au distillat, un constituant avec une température d'ébullition intermédiaire. Lors des étapes de reflux infini et de soutirage, la colonne est alimentée en continu par un courant d'entraîneur. De fait, la colonne est séparée en deux sections : au dessus de l'alimentation en entraîneur, c'est une colonne de rectification classique, en dessous et jusqu'au bouilleur, il s'agit d'une colonne extractive. Comme expliqué dans le paragraphe sur la volatilité relative, l'ajout de l'entraîneur va permettre de casser l'azéotrope et ainsi de récupérer un autre point singulier au distillat en haut du section de rectification.

Les études de la littérature ont montré que les paramètres de fonctionnement sont la position de l'alimentation en entraîneur, le débit d'entraîneur et le taux de reflux :

La faisabilité de ce procédé est assurée si à chaque instant, il existe des profils de composition qui relient la composition du bouilleur à la composition du reflux x_1 . Du fait de l'alimentation en entraîneur, les profils dans les deux sections sont différents : le profil de rectification suivra une courbe de résidu comme en distillation non extractive mais le profil extractif est différent et doit être calculé d'une autre manière.

Les profils de compositions dans les deux sections obéissent à la même loi [LEL 98]:

$$\frac{dx}{dh} = \pm \frac{V}{L} (y(x) - y^*(x)) \quad [35]$$

où h est la hauteur adimensionnelle de la colonne, y est calculé à partir des bilans matières, i.e. des droites opératoires, y^* est la composition de la phase vapeur en équilibre avec la composition liquide x , et le rapport des débits V / L est fonction de chaque section.

La droite opératoire de la section de rectification se déduit du bilan matière partiel autour de la section de rectification :

$$y = \frac{(V - D) \cdot x + D \cdot x_D}{V} \quad [36]$$

La droite opératoire de la section extractive procède de même mais le débit de liquide est augmenté du débit d'alimentation en entraîneur $F_{Entr.}$ et il faut tenir compte de l'introduction de cette alimentation $F_{Entr.} \cdot x_{Entr.}$:

$$y = \frac{(V + F_{Entr.} - D) \cdot x - F_{Entr.} \cdot x_{Entr.} + D \cdot x_D}{V} \quad [37]$$

L'intégration pas à pas des équations différentielles correspondant aux deux sections permet de trouver les conditions (nombre d'étage et débit d'alimentation d'entraîneur) nécessaire pour assurer la faisabilité de la distillation discontinue extractive : les profils intersèctent.

Il faut noter que le profil de rectification suit approximativement une courbe de résidu qui va permettre de s'approcher sans atteindre le point de selle que l'on obtiendra dans le distillat. Il s'agira d'optimiser le nombre d'étages dans la section de rectification : s'il y a trop d'étage, la composition de tête aura passé le point de selle et se dirigera vers les nœud instable. S'il n'y en a pas assez, la composition du distillat sera inférieure à ce qu'on peut obtenir.

Le choix de conditions opératoires optimales est donc primordial mais pas autant que celui de l'entraîneur qui doit conduire à des courbes de résidu passant au plus près du point de selle. Dans la littérature, l'exemple acétone – méthanol – chloroforme illustre ce problème : la pureté du distillat dépasse difficilement 91% [LEL 98]

➤ Distillation discontinue hétérogène extractive (collaboration France – Cuba avec Ivonne Rodriguez-Donis)

La distillation discontinue d'un mélange hétérogène extractive est représentée sur la figure 30.

La contribution de mes recherches a porté en particulier sur la façon de sélectionner l'entraîneur : un des critères quantitatifs de comparaison d'entraîneurs est la valeur du rapport des coefficients d'activité à dilution infinie $\gamma_1^\infty / \gamma_2^\infty$ en présence de l'entraîneur. Plus il est éloigné de 1, meilleur est l'entraîneur. De plus, il est important de tracer les différentes courbes d'isovolatilité dans le diagramme ternaire A-B-E afin de voir si la courbe joint une arête du triangle et laquelle. Ainsi, la figure 29 présente le cas de la séparation du mélange eau – acétonitrile avec la n-hexylamine. La courbe $\alpha_{AB} = 1$ rejoint le côté AE. Par conséquent la distillation discontinue extractive de ce mélange permettra d'obtenir le constituant A (un point de selle) en tête de la colonne. La quantité minimale du débit d'entraîneur F_{\min} est liée à la position du point d'intersection x_P de la courbe $\alpha_{AB} = 1$ sur le côté acétonitrile – hexylamine. Plus x_P est pauvre en entraîneur, moins il faudra consommé d'entraîneur. (NB : si la consommation d'entraîneur est telle que le coût du procédé est rédhibitoire, on doit envisager un procédé alternatif comme la distillation discontinue avec bac intermédiaire). La figure 31 montre aussi les différentes tâches du procédé :

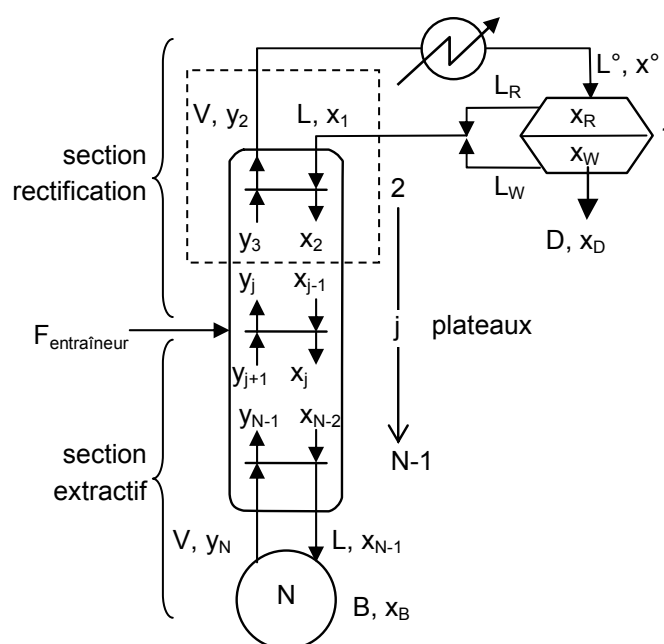


Figure 30. Schéma d'une colonne de distillation discontinue hétérogène extractive.

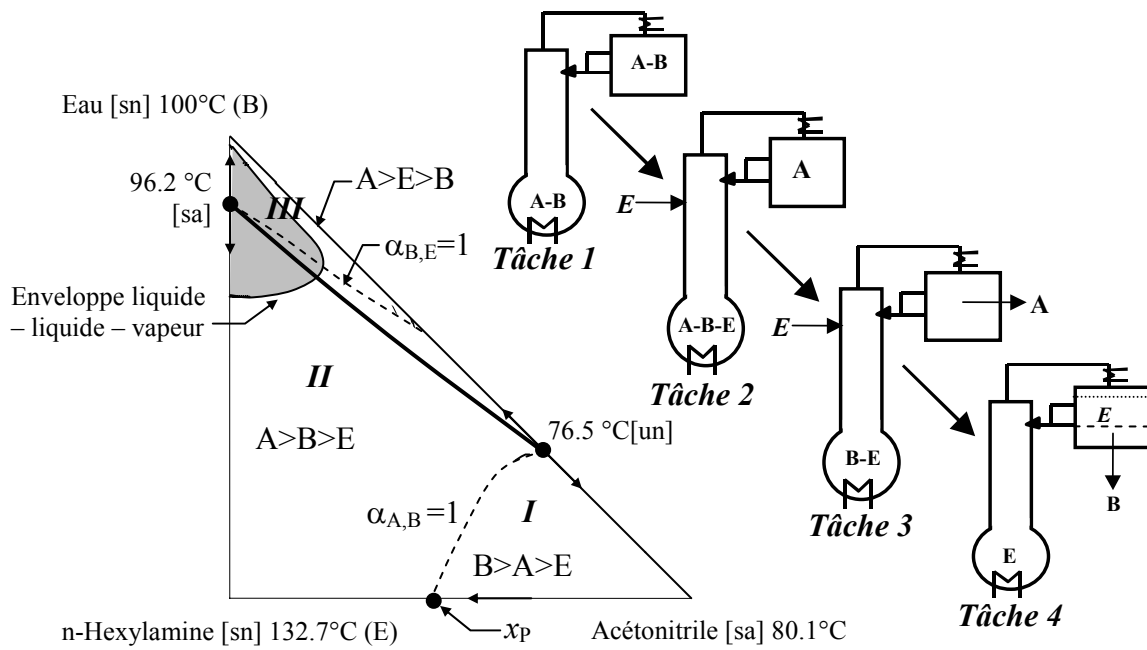


Figure 31. Courbes d'isovolatilité et ordre de volatilité pour le diagramme acétonitrile – eau – n-hexylamine. Séquence de tâches de distillation discontinue hétérogène extractive

- Tâche 1 : remplissage
- Tâche 2 : reflux infini avec alimentation en E. cette tâche s'arrête lorsque la concentration en A en tête est suffisante
- Tâche 3 : soutirage du distillat (A) avec alimentation en E jusqu'à épuisement du constituant A dans la colonne.
- Tâche 4 : distillation discontinue classique du mélange hétérogène BE ; soutirage de B à la pureté imposée par la courbe de démixtion dans le décanteur.

La figure 32 montre le résultat de la simulation avec les profils extractif et de rectification. On

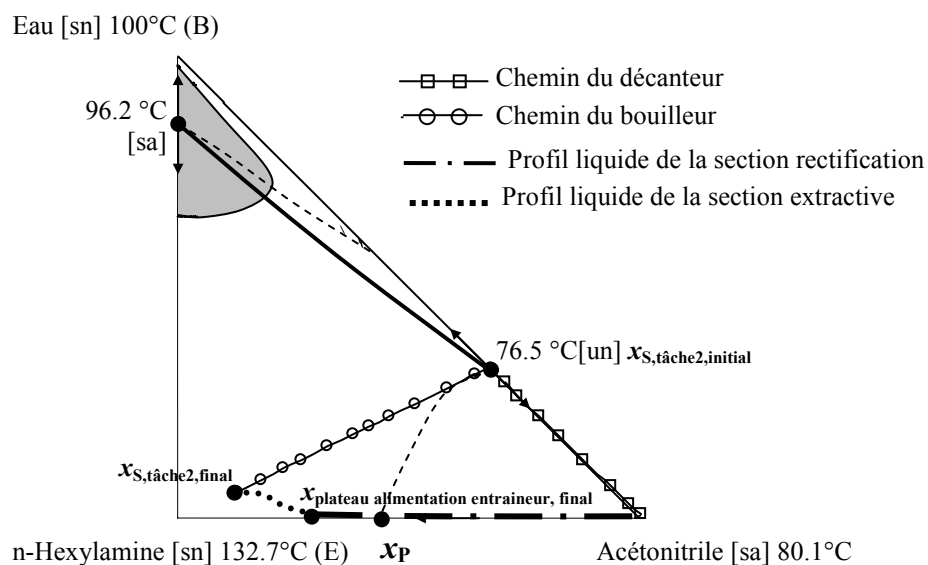


Figure 32. résultats de la simulation de la tâche 2 pour la séparation du mélange eau – acétonitrile avec n-hexylamine par distillation discontinue hétérogène extractive.

constate que la tâche 2 a été arrêtée avant d'atteindre le côté BE. Par ailleurs, le profil de rectification suit approximativement une courbe de résidu qui frôle mais ne touche pas le sommet A. Ainsi, la pureté en A est-elle inférieure à 100% ().

En ce qui concerne la modélisation et le calcul des différents profils, les équations 35, 36 et 37 restent valable mais le bilan matière au décanteur tient compte de l'équilibre liquide – liquide :

$$V \cdot y_2 = L^o \cdot x^o = L_R \cdot x_R + L_W \cdot x_W = D \cdot x_D + L \cdot x_1 \quad [38]$$

La composition du reflux x_1 dépend alors de la politique de reflux envisagée et $x_D = x_W$.

Plus de détails sur ce procédé sont donnés dans la publication mise en copie R18 (RODRIGUEZ-DONIS, J. ACOSTA ESQUIJAROSA, V. GERBAUD, X. JOULIA. Heterogeneous Batch Extractive Distillation of Minimum Boiling Azeotropic Mixtures. A paraître en décembre 2003 dans *AIChE Journal*, **49** (12), 2003).

VIII - REGLES DE SELECTION DES ENTRAINEURS

Parce que la séparation d'un mélange azéotrope n'est pas possible par rectification, on a très tôt imaginé d'ajouter un entraîneur pour casser l'azéotrope. Les principes physico chimiques basés sur une compétition des interactions deux à deux entre les constituants du mélange ont été exposés dans le paragraphe sur la volatilité relative. Les règles de sélection de ces entraîneurs ont longtemps été inconnues. A ce jour, elles restent incomplètes pour les procédés de distillation continue et sont exhaustives pour la distillation discontinue grâce aux travaux que j'encadre. Les deux publications mises en copie dans ce manuscrit (R8 RODRIGUEZ-DONIS, V. GERBAUD, X. JOULIA. Entrainer Selection Rules for the Separation of Azeotropic and Close Boiling Point Mixtures by Homogeneous Batch Distillation. *Ind. Chem. Eng. Res.*, 40 (12), 2729-2741, 2001 et R10 RODRIGUEZ-DONIS, V. GERBAUD, X. JOULIA. Heterogeneous Entrainer Selection Rules for the Separation of Azeotropic and Close Boiling Point Mixtures by Heterogeneous Batch Distillation. *Ind. Chem. Eng. Res.*, 40 (20), 4935-4950, 2001) détaillent l'ensemble de ces règles.

1 - Règles qualitatives

➔ Règles de sélection des entraîneurs homogènes et hétérogènes pour la distillation discontinue (Projet ADEME – Prosim)

L'établissement des règles de sélection des entraîneurs s'est faite en analysant des diagrammes ternaires et en déterminant la faisabilité de la séparation en deux constituants purs A et B du mélange initial AB en présence d'un entraîneur E. De fait, à chaque règle a été associée une séquence de colonne à mettre en œuvre pour réaliser la séparation. Pour chaque colonne ont été regardés les distillats et résidus possibles selon les principes énoncés auparavant lors de la description des configurations de colonne de distillation discontinue

Ces règles définissent des caractéristiques thermodynamiques que doivent satisfaire le diagramme ternaire ABE lorsqu'on ajoute un entraîneur E à un mélange à séparer AB qui est :

- Azéotrope à température d'ébullition minimale
- Azéotrope à température d'ébullition maximale
- zéotrope mais difficile à séparer (ex. avec des températures d'ébullition proches).

Les diagrammes peuvent contenir des frontières de distillation rectiligne ou courbe.

L'entraîneur peut avoir une température d'ébullition inférieure (entraîneur léger), intermédiaire (entraîneur intermédiaire), supérieure (entraîneur lourd), à celle de A et de B.

Les caractéristiques thermodynamiques concernent l'ajout de E :

1. aucun nouvel azéotrope n'est introduit
2. E forme un azéotrope homogène à température d'ébullition minimale avec A ou B
3. E forme un azéotrope homogène à température d'ébullition maximale avec A ou B
4. un azéotrope ternaire ABE homogène ou hétérogène existe
5. E est partiellement miscible avec A ou B
6. E forme un azéotrope hétérogène à température d'ébullition minimale avec A ou B

En plus, doit être indiquée la stabilité des points litigieux. La stabilité du reste des points singuliers peut être déterminée par l'équation topologique (équation 9).

Ces règles ont permis de multiplier par 4 le nombre de diagrammes ternaires homogènes que l'on pensait adaptées à une séparation par distillation discontinue. Pour les diagrammes hétérogènes, tous les résultats sont originaux.

Deux exemples de règle sont les suivants :

La règle « 2 (A[un]) » se lit : la condition 2 concerne le constituant A qui est un nœud instable. Une double flèche "A ↔ B" signifie que la condition peut être trouvée pour A ou bien B. Une double flèche s'applique à la stabilité comme au constituant.

La règle « 2 (A ↔ B) + 4 [un] + 6 (B ↔ A) » pour la séparation d'un azéotrope A-B à température d'ébullition minimale se lit : L'entraîneur doit former un azéotrope binaire homogène à température d'ébullition minimale avec A (resp. B) + un azéotrope ternaire à température d'ébullition minimale instable + un azéotrope binaire hétérogène à température d'ébullition minimale avec B (resp. A). L'application de l'équation topologique permet de trouver que les trois azéotropes binaires sont des points de selle. Que l'entraîneur soit léger, intermédiaire ou lourd, c'est le diagramme N 222-m / P #058 (ex. éthanol – cyclohexane – eau).

Enfin, notons que ces règles impliquent de n'utiliser que des colonnes de distillation discontinue en configuration rectification ou stripper. Il reste à explorer l'utilisation de colonnes avec bac intermédiaire ou de colonne extractive. Nul doute alors que le nombre de diagramme faisable augmentera et que certaines séquences se simplifieront.

2 - Règles quantitatives

Lorsque plusieurs entraîneurs permettent d'effectuer la séparation, le choix du meilleur fait intervenir :

- Des critères opératoires : complexité de la séquence (nombre de batch, transitions, ...) qui joue sur les coûts fixes et de fonctionnement
- Des critères physico-chimiques : qualité de la séparation (puretés atteignables, consommation d'entraîneur, ...)

Ainsi, si l'on utilise un entraîneur hétérogène, il sera préférable que la zone de démixtion soit la plus large possible, du moins du côté du distillat.

➔ Critères physico-chimiques quantitatifs de sélection des entraîneurs (collaboration France – Cuba avec Ivonne Rodriguez-Donis)

Pour quantifier la facilité avec laquelle un entraîneur permet de casser un azéotrope, il faut évaluer l'affinité d'un entraîneur. Pour cela, le calcul des coefficients d'activité à dilution infinie est intéressant et plus particulièrement la valeur du rapport des coefficients d'activité à dilution infinie $\gamma_1^\infty / \gamma_2^\infty$ en présence de l'entraîneur. Plus il est éloigné de 1, meilleur est l'entraîneur. De plus, il est important de tracer les différentes courbes d'isovolatilité dans le diagramme ternaire A-B-E afin de voir si la courbe joint une arête du triangle et laquelle. On définit ainsi l'ordre des volatilités dans différentes régions et par conséquent les distillats probables. La position du

point d'intersection x_P de la courbe $\alpha_{AB} = 1$ sur un côté binaire est aussi importante. Plus x_P est pauvre en entraîneur, moins il faudra consommé d'entraîneur.

Le tableau 7 montre quelques valeurs de ces critères pour la séparation du mélange eau - acétonitrile.

Entraîneur	point d'ébullition (°C)	γ_1^∞	γ_2^∞	$\gamma_1^\infty/\gamma_2^\infty$	x_P
Acétonitrile (1)	80.1	-	11.21	1.60	-
Eau (2)	100.0	7.00	-	-	-
Propionitrile	97.4	1.031	7.7818	0.13	0.4
Hexanenitrile	163.6	0.9769	4.7411	0.20	0.39
Hexylamine	132.7	2.9461	2.0914	1.41*	0.45
Heptylamine	156.9	3.0050	2.3354	1.29*	0.37
1-pentanol	137.8	1.8358	3.0919	0.59	0.17
1-hexanol	157.4	1.5888	2.8487	0.56	0.1
Acétate de butyle	126	1.2068	5.1187	0.23	0.36
Acétate de pentyle	148	1.1468	4.3947	0.26	0.35
2 pentanone	102.3	1.1544	5.2339	0.22	0.38
2 hexanone	127.7	1.1534	4.4418	0.26	0.37
Ethyle benzène	136.2	2.9310	16.11	0.18	0.18
Propyle benzène	159.2	2.64	10.717	0.25	0.17

Tableau 7. Comparaison d'entraîneurs hétérogènes pour la séparation d'acétonitrile et d'eau.

Les entraîneurs de la même série chimique que l'acétonitrile décroissent fortement la volatilité relative naturelle du mélange initial à séparer. D'autre part, l'ajout d'un entraîneur ayant une structure différente modifie la volatilité relative naturelle selon sa polarité et les interactions avec les constituants du mélange binaire. De fait, seuls l'hexylamine et l'heptylamine conservent l'acétonitrile comme constituant le plus volatil ($\gamma_1^\infty/\gamma_2^\infty > 1$) qui sera donc obtenu au distillat par rectification. Les autres entraîneurs inversent l'ordre des volatilités relatives.

3 - Mise en oeuvre

Les règles de sélections d'entraîneurs pour la distillation discontinue sont exhaustives dans le sens où tous les diagrammes ternaires topologiquement possibles ont été examinés. Cependant, aucun mélange réel n'a été trouvé pour de nombreux diagrammes [HIL 02 ; KIV 03]. Parfois, la séquence de colonne à employer peut aussi être très compliqué.

➔ **Système d'aide au choix d'un entraîneur et d'un procédé de distillation discontinue pour la séparation de mélanges binaires (Projet ADEME – Prosim)**

Le premier objectif du projet ADEME – REGSOL est de concevoir un Système d'aide au choix d'un entraîneur et d'un procédé de distillation discontinue pour la séparation de mélanges binaires AB, azéotrope ou non, difficile à séparer ou non.

En premier lieu, un scénario de recherche des entraîneurs a été réalisé. Il reprend des travaux évoqués auparavant (Prédiction de la déviation de la loi de Raoult en fonction des interactions intermoléculaires ; Détermination d'un point azéotrope dans un mélange binaire ; Détermination des mélanges zéotropiques binaires difficiles à séparer ; Détermination alternative de la composition et de la stabilité des points singuliers des diagrammes ternaires).

Le système propose à l'utilisateur les procédés suivants avec des configurations rectification ou stripper (figure 33) :

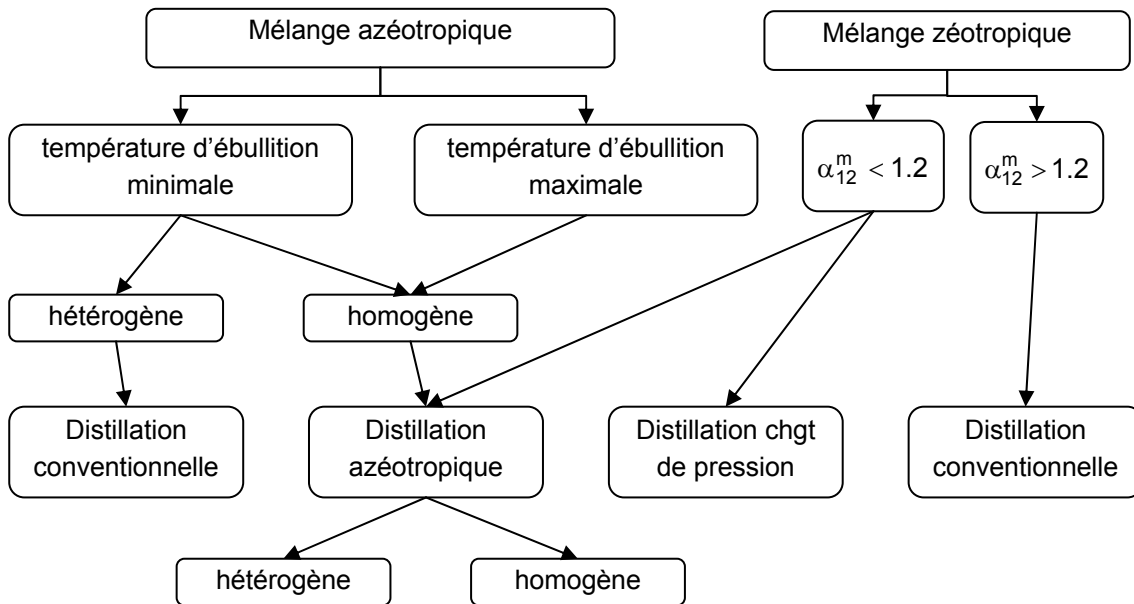


Figure 33. Procédés de distillation discontinue pour la séparation de mélanges binaires

Distillation conventionnelle :

La séparation du mélange binaire va se dérouler dans une colonne de rectification. Il faut calculer le nombre d'étages de la colonne et la politique de reflux optimal. Il faut au moyen d'un simulateur comme ProsimBatch Column.

Distillation avec changement de pression :

C'est la première alternative à étudier pour séparer un mélange azéotrope. Elle consiste à chercher la pression d'opération minimale ou maximale qui provoque l'élimination du point azéotrope. Dans le cas où l'indice 1 fait référence au constituant le plus volatil, la pression provoquant la disparition de l'azéotrope sera inférieure à la pression opératoire. Calculer pour chaque nouvelle pression K_1 pour $x_1 \cong 0$ et $x_1 \cong 1$. Soit l'utilisateur indiquera un pas de pression, soit une pression minimale fixée.

S'il existe une pression pour laquelle l'azéotrope disparaît, la meilleure alternative est de faire la distillation à cette pression. Fin du système d'aide.

Si le mélange a toujours un point azéotrope dans la plage de pression proposée, l'utilisateur doit établir la pression de travail de la colonne. Normalement, la séparation des deux constituants peut s'effectuer dans deux étapes d'opération de distillation discontinue avec deux valeurs différentes de pression. Si la composition du mélange binaire initial est inférieure à la composition azéotrope à $P = P_{\text{opérateur}}$ initiale, la première étape est la distillation discontinue à $P < P_{\text{opérateur}}$ où le produit distillat de cette étape () est séparé dans l'étape suivante à pression égal $P_{\text{opérateur}}$. Par contre, si la composition du mélange binaire initial est supérieure à la composition azéotrope ($P = P_{\text{opérateur}}$ initiale), la première étape est la distillation discontinue à $P = P_{\text{opérateur}}$ et le produit distillat de cette étape est séparé à $P < P_{\text{opérateur}}$.

Distillation azéotrope (séparation de mélanges binaires de température d'ébullition proche $\alpha_{12\text{moyen}} < 1,2$, à azéotrope minT ou maxT)

C'est le cas le plus compliqué, et le plus fréquent !, qui a motivé le projet REGSOL. Il s'agit d'appliquer les règles d'Ivonne Rodriguez pour choisir le tiers corps dans les cas de systèmes ternaires homogène ou hétérogène.

L'algorithme général du système d'aide est décrit dans les figures 34 et 35. Les entraîneurs sont définis en fonction de leur température d'ébullition et de leur déviation de la loi de Raoult comme constituant léger ($L_{A+}, L_{A-}, L_{A0}, L_{B+}, L_{B-}, L_{B0}$) ou lourd ($H_{A+}, H_{A-}, H_{A0}, H_{B+}, H_{B-}, H_{B0}$) par rapport à chaque constituant original.

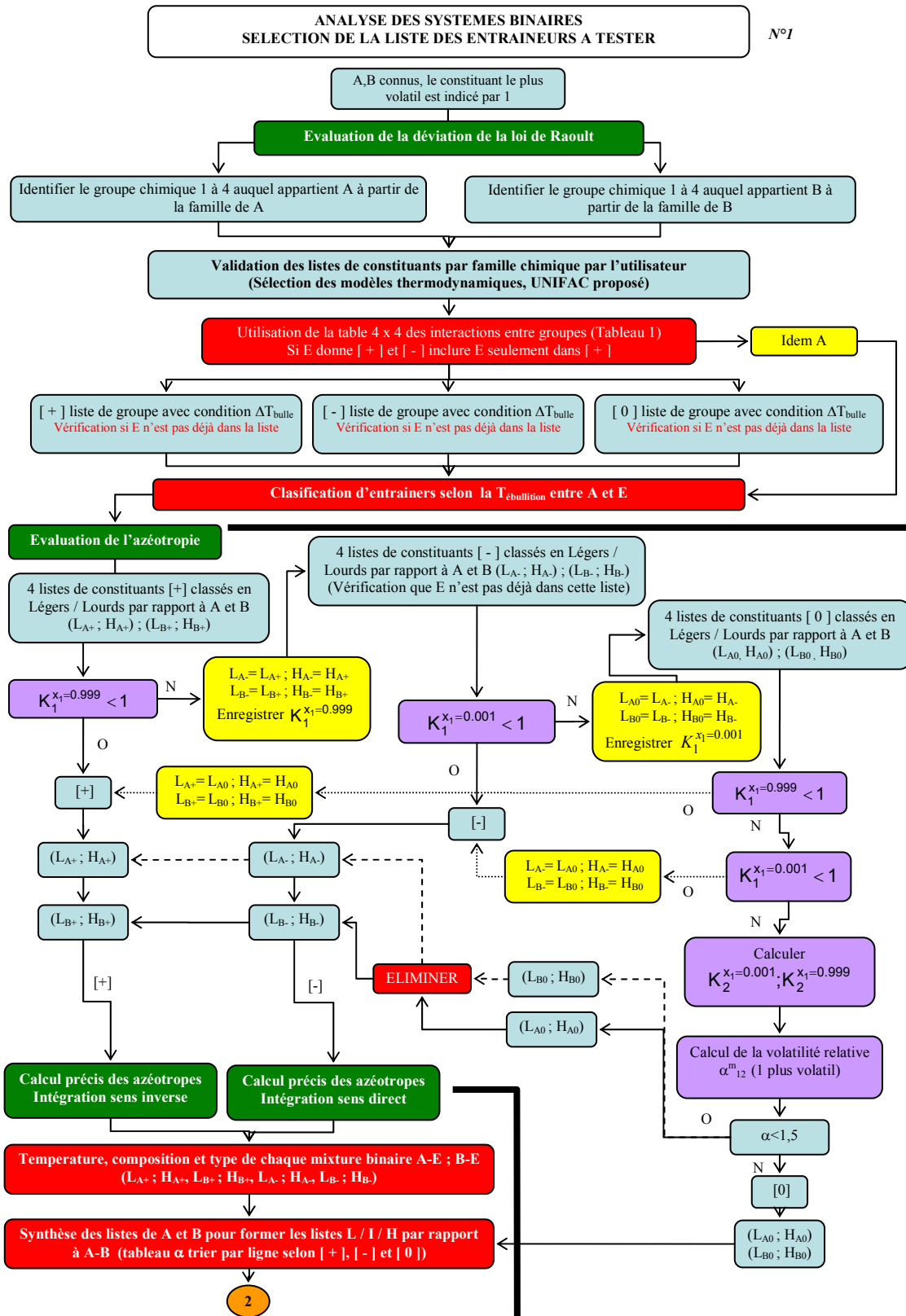


Figure 34. Système d'aide au choix d'un entraîneur et d'un procédé de distillation discontinue- 1

Les tableaux 8 et 9 précisent ces notations.

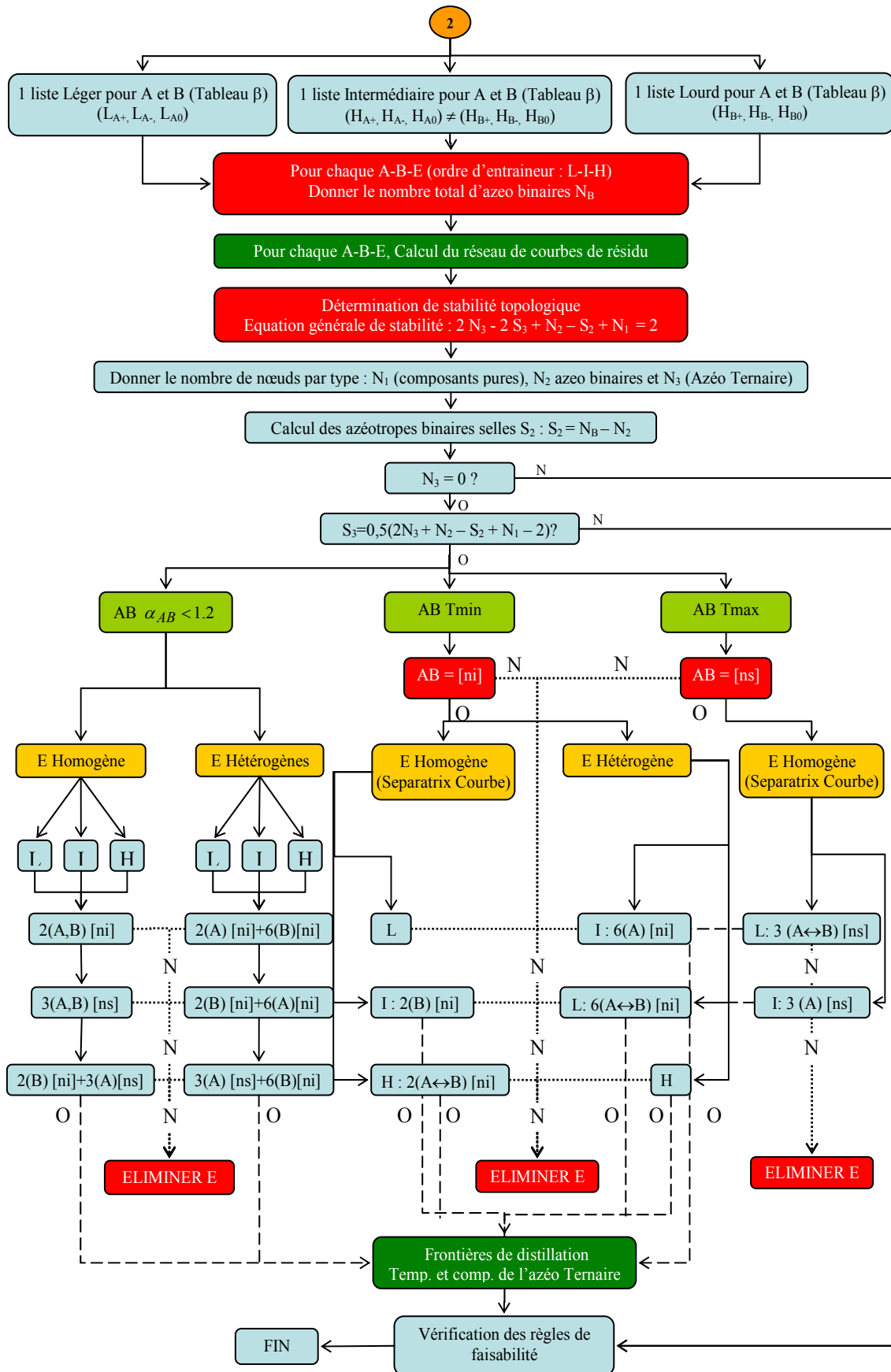


Figure 35. Système d'aide au choix d'un entraîneur et d'un procédé de distillation discontinue-2

Entraîneur	A			B		
	[+]	[-]	[0]	[+]	[-]	[0]
Léger	L_{A+}	L_{A-}	L_{A0}	L_{A+}	L_{A-}	L_{A0}
Intermédiaire*	$H_{A+} < T_B$	$H_{A-} < T_B$	$H_{A0} < T_B$	$H_{A+} < T_B$	$H_{A-} < T_B$	$H_{A0} < T_B$
Lourde	H_{B+}	H_{B-}	H_{B0}	H_{B+}	H_{B-}	H_{B0}

* Il faut inclure les entraîneurs qui sont plus lourds que A mais plus légers que B : $H_A = L_B$.

Tableau 8. Classement des entraîneurs par rapport à A et B.

Entraîneur	A									B								
	[+]			[-]			[0]			[+]			[-]			[0]		
	T°C	X ₁	Type	T°C	X ₁	Type	T°C	X ₁	Type	T°C	X ₁	Type	T°C	X ₁	Type	T°C	X ₁	Type
L_{A+}	*	*	*															
L_{A-}				*	*	*												
L_{A0}							*	*	*									
$H_A \neq H_B$	*	*	*															
$H_A \neq H_B$				*	*	*												
$H_A \neq H_B$							*	*	*									
H_{B+}										*	*	*						
H_{B-}													*	*	*			
H_{B0}																*	*	*

* Données qui peuvent être mis à partir des données binaires A-E et B-E

Tableau 9. Synthèse de liste d'entraîneurs Léger/Intermédiaire/Lourd pour le système en prenant en compte les listes Léger/Lourd A-E et B-E pour chaque déviation [+],[-] et [0].

Les règles exhaustives de sélection des entraîneurs ont été adaptées pour leur application à des systèmes réels selon les conditions suivantes :

Entraîneurs Homogènes (conditions 1 à 5)

N°	Règle d'élimination	Raison d'élimination
1	Diagrammes avec azéotropes ternaires de température de bulle minimale comme nœud instable qui donne une séparatrice qui commence au point azéotrope ternaire et arrive à un seul point azéotrope binaire.	(pas de système réel connu)
2	Diagrammes avec un point azéotrope ternaire de température de bulle maximale comme nœud stable: règles avec la condition 4[sn]	(pas de système réel connu)
3	Diagrammes avec un seul point azéotrope binaire et un point azéotrope ternaire comme un point de selle.	(pas de système réel connu)
4	Diagrammes avec trois points azéotropiques de température de bulle maximale.	(pas de système réel connu)
5	Diagrammes qui ne sont pas déterminés de point de vue topologique.	(pas de système réel connu)

Tableau 10. Raisons d'élimination des diagrammes pour les entraîneurs homogènes.

Entraineurs Hétérogènes (conditions 1 à 5 + 6 à 12)

N°	Règle d'élimination	Raison d'élimination
6	le mélange AE ou BE est hétérogène mais sans azéotropes binaires.	(pas de système réel connu)
7	Diagrammes du groupe i-M dont l'azéotrope ternaire hétérogène est un nœud instable. Donc, dans la première étape d'opération nous pouvons obtenir l'azéotrope ternaire en tête et dans le bouilleur doit rester le composant miscible. Par contre, le constituant original immiscible est un point de selle et il faut plusieurs étapes de distillation pour obtenir ce constituant pure à partir de la phase riche en lui-même. La séquence la plus simple est constituée par trois étapes de distillation discontinue.	(séquence compliquée) (<i>alternative : bac intermédiaire ou extractive</i>)
8	Diagrammes du groupe i-m dont l'azéotrope hétérogène n'est pas situé dans la même région de distillation que l'azéotrope AB original. Dans ces systèmes il y a deux noeuds instables représenté par le azéotrope AB y el azéotrope binaire hétérogène AE(BE). Le constituant miscible est un point de selle tandis que le constituant immiscible est un nœud. Les deux constituants A et B peuvent être ou non dans la même région de distillation basique. La première étape est toujours la séparation de l'heteroazeotrope instable. La séparation est faisable si la séparatrice a une courbure significative de telle façon que la trajectoire du bouilleur puisse arriver au coté AB ou AE(BE) et la séparation du constituant miscible est possible avec deux batchs de distillation discontinue (séquence plus simple). D'autre part, la séparation est aussi faisable si la conodale des deux phases liquide dans le décanteur traverse la séparatrice et donne une composition de phase riche en constituant miscible dans la région limitée par ce constituant. Au moins trois étapes de distillation discontinue sont nécessaires.	(séquence compliquée)
9	Diagrammes du groupe ii-m et ii-M dont l'azéotrope hétérogène est une selle, le constituant miscible est un noeud mais ils ne sont pas situés dans la même région basique. Le procédé inclut la séparation du constituant miscible dans la première étape d'opération et donne comme résultat une phase riche en constituant immiscible. Celui ci est un nœud et il peut être séparé dans une deuxième étape de distillation. La séquence plus simple est donnée par deux étapes de distillation discontinue.	(séquence compliquée)
10	Diagrammes du groupe ii-m et ii-M dont l'azéotrope hétérogène et le constituant miscible sont situé dans la même région basique de distillation, mais le deux points singuliers sont selles. Le constituant immiscible est un nœud stable et il peut être séparé dans la première étape. Ça doit donner une phase riche en constituant original miscible qui peut être aussi séparé dans les étapes suivantes. La séquence plus simple est donnée par trois étapes de distillation discontinue.	(séquence compliquée)
11	Diagrammes du groupe i-M où il y a deux noeuds instables représenté par l'azéotrope homogène BE(AE) et l'azéotrope binaire	(séquence compliquée)

hétérogène AE(BE). Les deux constituants originaux sont des points de selle. La première étape est toujours la séparation de l'hétéroazéotrope instable. La séparation est faisable si la séparatrice a un courbure significative de telle façon que la trajectoire du bouilleur puisse arriver au coté AB ou BE(AE) et la séparation du constituant miscible est possible avec deux étapes de distillation discontinue (séquence la plus simple). D'autre part, la séparation est aussi faisable si la conodale des deux phases liquide dans le décanteur traverse la séparatrice et donne une composition de phase riche en constituant miscible dans la région limité par ce constituant. Au moins trois étapes de distillation discontinue sont nécessaires (séquence la plus simple).

- | | | |
|----|--|-----------------------|
| 12 | Diagrammes du groupe i-M où il y a deux noeuds instables représenté par l'azéotrope binaire hétérogène AE(BE) et pour le constituant original miscible. Nous pouvons séparer dans la première étape l'hétéroazéotrope ou le constituant miscible jusqu'à ce que la trajectoire du bouilleur arrive à la séparatrice stable. La séparation de phases se fait suivant une conodale qui traverse la séparatrice et donne une composition de phase riche en l'autre composant dans la région limitée par lui-même. La séparation est aussi faisable si la séparatrice a une courbure significative ou de telle façon que la trajectoire du bouilleur puisse arriver au coté AB ou BE(AE) et la séparation du constituant miscible est possible . Dans les deux cas la séparation a besoin de au moins deux étapes de distillation discontinue (séquence la plus simple). | (séquence compliquée) |
|----|--|-----------------------|

Tableau 11. Raisons d'élimination des diagrammes pour les entraîneurs hétérogènes.

Les tables 12, 14 et 16 montrent les règles éliminées pour les azéotropes de température de bulle minimale, maximale et $\alpha_{12} < 1,2$ en appliquant les raisons des tableaux 10 et 11. Les tables 13, 15 et 17 montrent les 228 règles conservées et les séquences de batchs de distillation discontinues associées.

cause	Entraîner Homogène séparatrice ligne droite		
	Léger	Moyen	Lourd
1		4[ni]	
1	3 (A) + 4[ni]		
1	2 (B)[ni↔s] + 3 (A)[s] + 4[ni]		
Entraîner Homogène separatrix ligne courbe			
1		4 [ni]	
1	3 (A)+4[ni]		
1	2 (B)) [ni] + 3 (A)[ns] + 4 [ni]		
1	2 (A↔B)[ni] + 3(B↔A) + 4[ns]		
2	3 (A↔B) + 4 [ns]		
5	2 (A,B) [ni] + 4 [s1]	2 (A,B) + 4 [s2]	2 (A,B) + 4 [s3]
Entraîneur Hétérogène			
1	3 (A)[s]+ 6 (B)[ni]		
5	2 (A[ni1↔ s3]↔B[ni1↔ s2]) + 4 [s] + 6 (B↔A)[ni]	2 (A[ni1↔ s3]↔B[ni2↔ s1]) + 4 [s] + 6 (B↔A)[ni]	2 (A[ni3↔ s2]↔B[ni3↔ s1]) + 4 [s] + 6 (B↔A)[ni]
5	2 (A2↔B3) + 4 [s] + 6 (B↔A)[s]	2 (A1↔B3) + 4 [s] + 6 (B1↔A3)[s]	2 (A1↔B2) + 4 [s] + 6 (B1↔A2) [s]
1,6		4 [ni] + 5 (A↔B)	
6	2 (A↔B) + 4 [ni] + 5 (B↔A)		
6	3 (A) + 4 [ni] + 5 (B)	3 (A[s] ↔B[ns]) + 4 [ni] + 5 (B↔A)	3 (A↔B)[ns] + 4 [ni] + 5 (B↔A)
6	1 + 5 (A↔B)	1 + 5 (A)	
6	4 [s] + 5 (A↔B)		
6	2 (A↔B) [ni↔ s] + 5 (B↔A)		
6	2 (A↔B) + 4 [s] + 5 (B↔A)		
6	3 (A[ns ↔ s] ↔ B[ns]) + 5 (B↔A)	3 (A) [s] + 5 (B)	
6	3 (A↔B) + 4[ns↔ s] + 5 (B↔A)	3 (A) + 4 [s] + 5 (B)	
2,8	3 (A↔B)[s↔ns] + 4 [ns↔s] + 6 (B↔A)[ni]		
8		4 [s] + 6 (B)	4 [s] + 6 (A↔B)
9	2 (A↔B) [ni↔ s] + 6 (B↔A)[s]		
8	3 (A)[s] + 6 (B)[ni]		
10		6 (B) [s]	6 (A↔B) [s]
10	3 (A↔B) + 6 (B↔A) [s]		

^{1,2,3} 121-s, 112-s y 211-s

Table 12. Règles de sélection d'entraîneurs refusées pour les mélanges azéotropiques de température de bulle minimal.

règle	Entraîner Homogène separatrix ligne droite		
	Léger	Moyen	Lourd
1 ^a		1 {AB[ni]}	
3 ^a	3 (A)[s] {AB[ni]}		
4 ^a	2 (B)[ni]+ 3 (A)[s] {AB[ni]}		
Entraîner Homogène separatrix ligne courbe			
1 ^b	1 {AB[s]}		
2 ^b	3 (A↔B)[ns] {AB[s]}		
5 ^b	2 (A↔B)[ni] {AB[s]}		
6 ^b	2 (A[ni↔s], B[s↔ni]) {AB[s]}		
7 ^b	2 (A↔B)[ni] + 3 (B↔A)[ns] {AB[s]}		
8 ^b	2 (A↔B) [s] + 4 [ni] {AB[s]}		
10 ^b		2 (B) [ni] + 4 [s] {AB[ni]}	2 (A↔B) [ni] + 4 [s] {AB[ni]}
11 ^b	2 (A,B) [s] + 4 [ni] {AB[s]}		
12 ^b	2 (A↔B)[s] + 3 (B↔A)[ns] + 4 [ni] {AB[s]}		
Entraîneur Hétérogène			
1 ^c	6 (A↔B)[ni] {AB[s]}		
2 ^c	2 (A↔B) [s] + 6 (B↔A)[ni] {AB[s]}		
3 ^c	3 (A↔B)[ns] + 6 (B↔A)[ni] {AB[s]}		
5 ^d	4 (HET) [ni] + 6 (A↔B) [s] {AB[s]}	4 (HET) [ni] + 6 (A) [s] {AB[s]}	
5 ^h		4 (HET) [ni] + 6 (B) [s] {AB[s]}	4 (HET) [ni] + 6 (A↔B) [s] {AB[s]}
5 ^g	4 (HOM) [ni] + 6 (A↔B) [s] {AB[s]}	4 (HOM) [ni] + 6 (A) [s] {AB[s]}	4 (HOM) [ni] + 6 (A↔B) [s] {AB[s]}
5 ^e	4 [s] + 6 (A↔B) {AB[ni]}	4 [s] + 6 (A) {AB[ni]}	
8 ^f	2 (A↔B) [s] + 4 [ni] + 6 (B↔A) [s] {AB[s]}		
11 ^h	3 (A↔B) [ns] + 4 [ni] + 6 (B↔A) {AB[s]}		
2 ^g	6 (A↔B) [s] {AB[ni]}	6 (A) [s] {AB[ni]}	

Table 13. Règles de sélection d'entraîneur retenues pour les mélanges azéotropiques de température de bulle minimale.

Séquence d'étapes de distillation discontinue :

- ^a Stripper – Stripper (Seq_Col2)
- ^b Stripper – Stripper – Stripper(Rectification) (Seq_Col3)
- ^c Rectification (Seq_Col4)
- ^d Stripper ou Rectification – Stripper (Seq_Col5)
- ^e Rectification ou Stripper (Seq_Col6)
- ^f Rectification – Stripper ou Stripper – Stripper (Seq_Col7)
- ^g Stripper (Seq_Col8)
- ^h Rectification – Stripper (Seq_Col11)

cause	Entraîner Homogène separatrix ligne droite		
	Léger	Moyen	Lourd
1		4[ns]	
1		2 (B) + 4[ns]	
1		2 (B)[s] + 3 (A)[ns↔s] + 4[ns]	
Entraîner Homogène separatrix ligne courbe			
1		2 (A↔B)+4[ni]	
1		2 (A↔B) +3 (B↔A)[ns] + 4 [ni]	
2		4 [ns]	
2		2 (B)+4[ns]	
2		3 (A↔B) + 4 [ns]	
2	2 (A↔B)[ni] + 3 (B↔A) + 4 [ns]	2 (A[ni]↔B[ni↔s]) + 3 (B[s]↔A[s↔ns]) + 4 [ns]	
4		3 (A[ns↔s], B[s↔ns])	
5	3 (A, B [ns↔s]) + 4 [s1↔ns]	3 (A, B [ns↔s]) + 4 [s2↔ns]	3 (A, B [ns↔s]) + 4 [s3↔ns]
Entraîneur Hétérogène			
1		3 (A↔B) [ns↔s] + 4 [ni] + 6 (B↔A) [s]	
1,2	4 [ns↔ni] + 6 (A↔B) [ni↔s]	4 [ns↔ni] + 6 (A) [ni↔s]	
2		3 (A) [ns↔s] + 4 [ns] + 6 (B) [s]	
6	2 (A↔B) [s] + 4 [ni] + 5 (B↔A)	2 (A) [s] + 4 [ni] + 5 (B)	2 (A↔B) + 4 [ni] + 5 (B↔A)
6		1+ 5 (A↔B)	
6		2 (B) [s] + 5 (A)	2 (A[ni]↔B[ni↔s]) + 5 (B↔A)
6		3 (A↔B) [ns↔s] + 5 (B↔A)	
6		4 [ns] + 5 (A↔B)	4 [s] + 5 (A↔B)
6		2 (B) [ni↔s] + 4 [s↔ns] + 5 (A)	2 (B) + 4 [ns] + 5 (A)
6		2 (A↔B) + 4 [s] + 5 (B↔A)	
6		3 (A↔B) + 4 [s] + 5 (B↔A)	
7	2 (A↔B) [s] + 4 [ni] + 6 (B↔A) [s]		2 (A↔B) [s↔ni↔s] + 4 [ni] + 6 (B↔A) [ni↔s↔s]
1,12		4 [ni↔s] + 6 (A↔B) [s↔ni]	
2,12		4 [ns↔s] + 6 (B) [s↔ni]	4 [ns] + 6 (B)
2,11		2 (A↔B) [s↔ni] + 4 [ns↔s] + 6 (B↔A) [ni]	
12		6 (A↔B)[ni]	
12		3 (A↔B) [ns↔s] + 6 (B↔A) [ni]	
11		2 (A↔B) [ni] + 6 (B↔A) [ni]	
12		3 (A↔B) + 4 [s] + 6 (B↔A)	

Table 14. Règles de sélection d'entraîneurs refusées pour les mélanges azéotropiques de température de bulle maximale.

règle	Entraîner Homogène separatrix ligne droite		
	Léger	Moyen	Lourd
1 ^a		1 {AB[ns]}	
3 ^a		2 (B)[s]	{AB[ns]}
4 ^a		2 (B)[s] + 3 (A)	{AB[ns]}
Entraîner Homogène separatrix ligne courbe			
1 ^b			1 {AB[s]}
2 ^b			2 (A↔B)[ni] {AB[s]}
5 ^b		3 (A↔B)[ns]	{AB[s]}
7 ^b		2 (A↔B)[ni] + 3 (B↔A)[ns]	{AB[s]}
10 ^b	3 (A↔B)[ns] + 4 [s] {AB[ns]}	3 (A)[ns] + 4 [s]	{AB[ns]}
Entraîneur Hétérogène			
1 ^c	6 (A↔B) {AB[ns]}	6 (A) {AB[ns]}	
2 ^c		2 (A↔B) + 6 (B↔A) [ni]	{AB[ns]}
2 ^c		6 (B) [s]	{AB[ns]}
6 ^c		3 (A) + 6 (B) [s]	{AB[ns]}

Table 15. Règles de sélection d'entraîneurs retenues pour les mélanges azéotropiques de température de bulle maximale.

Séquence d'étapes de distillation discontinue

^a Rectification – Rectification (Seq_Col9)

^b Rectification – Rectification – Rectification (Seq_Col10)

^c Rectification (Seq_Col4)

cause	Entraîner Homogène		
	Léger	Moyen	Lourd
1,3	2 (A↔B) [s] + 4 [ni]	2 (A) [s] + 4 [ni] 2 (B) [ni] + 4 [s]	2 (B) [ni] + 4 [s]
1,2	2 (B) + 3 (A) + 4 [ni]	2 (B) + 3 (A) + 4 [ns↔ni]	2 (B) + 3 (A) + 4 [ns]
2	3 (A,B) + 4 [ns]		
2,3	3 (A) + 4 [s]	3 (A) + 4 [s] 3 (B) + 4 [ns]	3 (A↔B) + 4 [ns]
Entraîneur Hétérogène			
1	4 [ni] + 6 (A↔B)	4 [ni] + 6 (A)	
1,2	3 (B) [ns↔s] + 4 [ni↔ns] + 6 (A) [s↔ni]		
1,2	3 (A) + 4 [ni] + 6 (B)	3 (A) + 4 [ni↔ns] + 6 (B)	3 (A) + 4 [ns] + 6 (B)
1,6	2 (A↔B) + 4 [ni] + 5 (B↔A)	2 (A) + 4 [ni] + 5 (B)	
2,3	3 (A) + 4 [s] + 5 (B)	3 (A) + 4 [s] + 5 (B) 3 (B) + 4 [ns] + 5 (A)	3 (A↔B) + 4 [ns] + 5 (B↔A)
3		4 [s] + 6 (B)	
3,6		2 (B) + 4 [s] + 5 (A)	
6	1+5 (A↔B)		
6	2 (A↔B) + 5 (B↔A)	2 (A [ni]↔B [s]) + 5 (B↔A)	2 (B) [s] + 5 (A)
6	3 (A) [s] + 5 (B)	3 (A [s]↔B [ns]) + 5 (B↔A)	3 (A ↔ B) [ns] + 5 (B↔A)

 Table 16. Règles de sélection d'entraîneurs refusées pour les mélanges avec $\alpha_{12} < 1,2$.

règle	Entraîner Homogène		
	Léger	Moyen	Lourd
1 ^a	1		
1 ^b		1	
2 ^a	2 (A[ni↔s],B[s↔ni])		
3 ^a	2 (A,B) [s↔ni] + 4 [ni↔s]		
4 ^b	3 (A[ns↔s],B[s↔ns])		
5 ^b	3 (A,B) [sn] + 4 [s]		
7 ^a	2 (A↔B) [ni]	2 (A)[ni]	
7 ^b		2 (B[s])	
9 ^b	2 (B[ni]) + 3 (A[s])	2 (B[ni↔s]) + 3 (A[s↔ns])	2 (B[s]) + 3 (A[ns])
10 ^b	3 (A) [s]	3 (A[s]↔B[ns])	3 (A↔B) [ns]
11 ^b	2 (B) + 3 (A) + 4 [s]		
Entraîner Hétérogène			
1y	6 (A↔B) [ni]	6 (A) [ni]	
2 ^c	2 (A↔B) [s] + 6 (B↔A) [ni]		
3 ^c	3 (B) [sn] + 6 (A) [un]		
6 ^a	2 (A) [ni↔s] + 4 [s↔ni] + 6 (B) [ni↔s]		
6 ^f	2 (B) [ni] + 4*[s] + 6 (A) [ni]		
6 ^d	2 (B) [s] + 4*[ni] + 6 (A) [s]		
1 ^c		6 (B) [s]	
4 ^a	2 (A) [ni] + 6 (B) [s]		
4 ^d	2 (B) [ni] + 6 (A) [s]		
6 ^b	3 (A) [s] + 6 (B) [ni]	3 (A) [s] + 6 (B) [ni]	
6 ^c		3 (A) [ns] + 6 (B) [s]	3 (A) [ns] + 6 (B) [s]
10 ^b	3 (A) [sn] + 4 [s] + 6 (B) [ni]		

Table 17. Règles de sélection d'entraîneurs retenues pour les mélanges avec $\alpha_{12} < 1,2$

Séquence d'étapes de distillation discontinue

^a Stripper – Stripper (Seq_Col2)

^b Rectification – Rectification (Seq_Col9)

^c Rectification (Seq_Col4)

^d Stripper (Seq_Col8)

^e Rectification – Stripper ou Stripper-Stripper (Seq_Col7)

^f Rectification ou Stripper (Seq_Col6)

IX - SEQUENCES DE COLONNE

Nous avons décrit la faisabilité et le mode opératoire des différentes configurations d'une colonne de distillation discontinue pour les systèmes homogènes et hétérogènes. Cependant, dans de nombreux cas, il faut mettre en œuvre une séquence de colonnes pour séparer un mélange initial azéotropique AB.

➔ **Séquences de colonnes de distillation discontinue (Projet ADEME – Prosim)**

L'établissement des règles de sélection des entraîneurs s'est faite en analysant des diagrammes ternaires et en déterminant la faisabilité de la séparation en deux constituants purs A et B du mélange initial AB en présence d'un entraîneur E. De fait, nous avons associé à chaque règle une séquence de colonne à mettre en œuvre pour réaliser la séparation.

A partir des règles qui ne considèrent que des configurations de colonne rectification ou stripper, 11 séquences ont été déterminées qui correspondent à 8 séquences génériques. La correspondance est donnée dans le tableau 18.

Séquences faisables TESequenceType (programme alain et ivonne)		Séquence générique pour la simulation
Seq_Col1	aucune,	aucune
Seq_Col2	sqt_S_S,	sqt_S_S
Seq_Col3	sqt_S_S_SR,	sqt_S_S_S ou sqt S_S_R
Seq_Col4	sqt_R,	sqt_R
Seq_Col5	sqt_SR_S,	sqt_S ou sqt R_S
Seq_Col6	sqt_RS,	sqt_R ou sqt_S
Seq_Col7	sqt_SR_SS	sqt_R_S ou sqt S_S
Seq_Col8	sqt_S,	sqt_S
Seq_Col9	sqt_R_R,	sqt_R_R
Seq_Col10	sqt_R_R_R	sqt_R_R_R
Seq_Col11	sqt_R_S	sqt_R_S

Tableau 18. correspondance entre les séquences faisables et les séquences génériques en simulation.

Il y a donc 8 séquences génériques à pouvoir simuler : sqt_R, sqt_S, sqt_S_S, sqt R_R, sqt_R_S, sqt_R_R_R, sqt_S_S_S, sqt S_S_R. Elles sont décrites plus bas.

1 - Description d'une séquence

La table 19 décrit une telle séquence – règle. Elle est tirée des travaux réalisés dans le cadre du projet ADEME – Prosim sur la « Conception et conduite optimale d'unités "durables" de régénération de solvants par distillation discontinue». La description de la séquence consiste à détailler pour chaque colonne les soutirages et les résidus et à expliciter les transitions entre chaque colonne / batch (quel bac est transféré et où).

Règle séquence	Séquence Colonne	Séparatrice	Diagramme			
7b	S-S-R	courbe				
Type azeo AB	Cas	Type entraîneur				
aztMinT	homogène	Léger				
Règle entraîneur publi Ivonne						
$3 (A)[sn] \{AB[s]\}$						
Classe Nishimura	Classe Perry	Numéro Perry				
320	14325, 14352	#028				
Séquence produits batch 1		Stripper S1				
Région d'alimentation	alimentation	soutirage			reste	Transition sortie
B-AB-E	A-B-E tête et pied	Pied : B			Tête : A+B+E	12 - OutCondTot
Propositions de critères de fin de tâche		Plus de B en tête				
		Pureté de B dans le bac de recette				
Séquence produits batch 2		Stripper S2				
Transition entrée	alimentation	soutirage	reste	Transition sortie		
22 - InCondPart	Tête/Pied : A+B+E	Pied : A+B	Tête : E	19 - OutBacTot		
Propositions de critères de fin de tâche		Plus de A+B en tête				
		Pas de E en pied				
Séquence produits batch 3		Rectification R3				
Transition entrée	alimentation	soutirage	reste			
21 - InBouilTot	Bouilleur : A+B	Tête : AB	Pied : A			
Propositions de critères de fin de tâche		Pas de A en tête				
		Pureté de A dans le bouilleur				
Remarques	- région contenant B est concave - En fin de batch 2, on transfère le bac de recette dans le bouilleur du batch R3.					

Tableau 19. Description d'un couple règle – séquence de distillation discontinue.

2 - Liste des transitions

Les transitions entre différents batchs concernent toujours un bac de volume donné contenant un mélange de constituants de composition donnée. Les bacs existants sont le bouilleur, le décanteur/bac de tête, les bacs de recettes de distillat ou de soutirage et éventuellement un bac intermédiaire.

En termes de batch, il existe quatre types de transitions possibles qu'on va retrouver dans les séquences génériques décrites après :

- Rectification puis Stripper,
- Stripper puis Rectification,
- Rectification puis rectification,
- Stripper puis stripper.

Cependant, ces transitions distinguent peuvent être éclatées en différentes transitions de sortie et d'entrée.

Transitions de sortie possibles

La numérotation part de 10 pour les transitions de sortie.

En général, toutes les transitions de sorties sont possibles pour une rectification ou un stripper.

OuttransNumber	OuttransName	Description	Condition	Information renseignée
11	OutBouilTot	Totalité du bouilleur		moles, composition
12	OutCondTot	Totalité du condenseur		moles, composition
13	OutDecTot	Totalité du décanteur	Nécessite un décanteur	moles, composition globale
14	OutDecLou	Totalité de la phase lourde du décanteur	Nécessite un décanteur	moles, composition phase lourde
15	OutDecLeg	Totalité de la phase légère du décanteur	Nécessite un décanteur	moles, composition phase légère
16	OutMVTot	Totalité du bac intermédiaire	Nécessite un bac intermédiaire	moles, composition globale
17	OutMVLou	Totalité de la phase lourde du bac intermédiaire	Nécessite un bac intermédiaire	moles, composition phase lourde
18	OutMVLeg	Totalité de la phase légère du bac intermédiaire	Nécessite un bac intermédiaire	moles, composition phase légère
19	OutBACTot	Totalité d'un bac de recette/soutirage	Nécessite un bac de recette	moles, composition

Remarque 1 : les transitions 13 (OutDecTot) et 16 (OutMVTot) concerne par exemple un décanteur déclaré dans le batch pour employer une politique de reflux n'impliquant qu'une seule phase mais à la fin du batch, on veut transférer les deux phases restantes dans un autre batch)

Remarque 2 : les transitions 16, 17 et 18 concernant un bac intermédiaire sont pertinentes pour Batch column actuel qui peut simuler des colonnes Bac intermédiaire , mais aucune règle n'a été développée pour les Bac intermédiaire dans REGSOL.. Elles n'apparaissent pas en dessous. Actuellement, dans le cas d'un modèle LLV, on sait si le plateau est LLV mais pas la répartition.

Remarque 3 : la transition 19 décrit la possibilité de transférer un bac de recette (soit de distillat, soit de soutirage) vers un batch suivant.

Transitions d'entrée possibles

En entrée, il y a toujours au moins une partie de la charge qui est placée dans le bouilleur de façon à pouvoir effectuer une tâche de remplissage.

La numérotation part de 20 pour les transitions d'entrée.

En général, toutes les transitions d'entrée sont possibles pour une rectification et seule la 22 et 23 pour un stripper.

IntransNumber	IntransName	Description	Condition	Information renseignée
21	InBouilTot	Charge du bouilleur		moles, composition initiales
22	InCondpart	Répartition d'une charge entre le bouilleur et le condenseur en tête. En principe, pour un stripper on en met plus dans le condenseur ($\alpha \ll 50\%$)		Taux de répartition α de la charge entre le bouilleur et le condenseur - α moles dans le bouilleur - $(1 - \alpha)$ moles dans le condenseur - composition
23	InMVPart	Répartition d'une charge entre le bouilleur et un bac intermédiaire.	Nécessite un bac intermédiaire	Taux de répartition α de la charge entre le bouilleur et le bac intermédiaire - α moles dans le bouilleur - $(1 - \alpha)$ moles dans le bac intermédiaire - composition
24	InBACTot	Contenu d'un bac d'alimentation	Nécessite un bac d'alimentation	Moles, composition

Remarque 1 : en entrée, le décanteur est activé uniquement à la fin de l'étape de remplissage. Donc pour un stripper qui aura un décanteur, la transition d'entrée InCondPart suffit.

Remarque 2 : la transition 23 concernant un bac intermédiaire est pertinente pour BatchColumn actuel qui peut simuler des colonnes un bac intermédiaire, mais aucune règle n'a été développée pour les bac intermédiaires dans REGSOL.. Elle n'apparaît pas en dessous.

Remarque 3 : la transition 24 décrit la possibilité de placer dans un bac d'alimentation ce qui vient d'un batch précédent. A l'utilisateur de le connecter ou non. PAS utilisé dans les règles de REGSOL

Transition Rectification – Stripper

Description

A la fin d'un batch de rectification, la totalité de la charge restante au bouilleur est placée dans le décanteur/tête_S.

Cependant afin d'assurer un démarrage correct du batch Stripper avec Prosimbatch, une certaine quantité doit aussi être placée dans le bouilleur de la colonne stripper et un remplissage doit être effectué.

De nouvelles variables doivent être définies par l'utilisateur pour le stripper : le débit de soutirage en pied, et diverses caractéristiques de la colonne stripper : le volume initial du bouilleur (qui doit), le nombre de plateaux et leur rétention, le volume du bac de tête, ...). (*On suppose que le volume du bouilleur après le reflux infini et le débit de vapeur de tête à la fin du reflux infini du stripper seront conservés automatiquement – Cf paragraphe sur le fonctionnement du stripper*).

Transitions possibles et liens

N'importe laquelle de ces transitions		AVEC	N'importe laquelle de ces transitions	
OuttransNumber	OuttransName	IntransNumber	IntransName	
11	OutBouilTot	22	InCondpart	
12	OutCondTot			
13	OutDecTot			
14	OutDecLou			
15	OutDecLeg			
19	OutBACTot			

Conclusions : toutes les transitions de sorties sont possibles. En entrée, la transition InBouilTot n'est pas envisageable puisque le deuxième batch est un stripper

Transition Stripper – Rectification

Description

A la fin d'un batch de stripper, la totalité ou une partie de la charge restante au condenseur ou au décanteur est placée dans le bouilleur ou répartie dans le bouilleur et ailleurs (condenseur ou bac intermédiaire).

Cependant afin d'assurer un démarrage correct du batch Stripper avec Prosimbatch, une certaine quantité doit aussi être placée dans le bouilleur de la colonne stripper et un remplissage doit être effectué.

De nouvelles variables doivent être définies par l'utilisateur pour le stripper : le débit de soutirage en pied, et diverses caractéristiques de la colonne stripper : le volume initial du bouilleur (qui est actuellement renseigné *au départ* dans la spécification de la colonne), le nombre de plateaux et leur rétention, le volume du bac de tête, ...). (*On suppose que le volume du bouilleur après le reflux infini et le débit de vapeur de tête à la fin du reflux infini du stripper seront conservés automatiquement – Cf paragraphe sur le fonctionnement du stripper*).

Transitions possibles et liens

N'importe laquelle de ces transitions		AVEC	N'importe laquelle de ces transitions	
OuttransNumber	OuttransName	IntransNumber	IntransName	
12	OutCondTot	21	InBouilTot	
13	OutDecTot	22	InCondpart	
14	OutDecLou			
15	OutDecLeg			
19	OutBACTot			

Conclusions : toutes les transitions de sorties sont possibles sauf celle qui transfère le contenu du bouilleur : en effet dans un stripper, celui-ci fonctionne comme un plateau sur lequel il y a le soutirage et qui est chauffé. En entrée, tout est possible pour une rectification.

Transition Rectification – Rectification

Description

Toutes les transitions sont possibles

Transitions possibles et liens

N'importe laquelle de ces transitions		AVEC	N'importe laquelle de ces transitions	
OuttransNumber	OuttransName	IntransNumber	IntransName	
11	OutBouilTot	21	InBouilTot	
12	OutCondTot	22	InCondpart	
13	OutDecTot			
14	OutDecLou			
15	OutDecLeg			
19	OutBACTot			

Conclusions : Toutes les transitions sont possibles.

Transition Stripper – Stripper

Description

Toutes les transitions sont possibles

Transitions possibles et liens

N'importe laquelle de ces transitions		AVEC	N'importe laquelle de ces transitions	
OuttransNumber	OuttransName	IntransNumber	IntransName	
12	OutCondTot	22	InCondpart	
13	OutDecTot			
14	OutDecLou			
15	OutDecLeg			
19	OutBACTot			

Conclusions : Les transitions n'impliquant que le bouilleur (11 et 21) sont impossibles.

La formalisation de ces transitions est nécessaire de façon à automatiser la simulation d'une séquence de colonne

3 - Mise en œuvre des séquences de colonnes : programme de simulation et d'optimisation des séquences

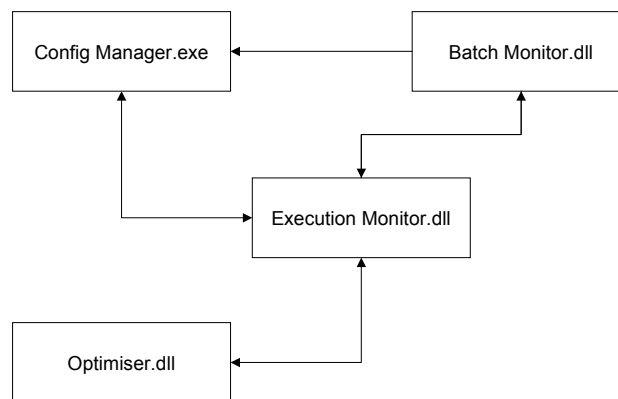
Une séquence est complexe à mettre en œuvre industriellement même lorsqu'elle ne concerne qu'un système homogène ! En effet, de très nombreux paramètres doivent être déterminés : temps de chaque opération, pureté de chaque coupe et chaque résidu, ... C'est pourquoi un des objectifs du projet ADEME – Prosim est de concevoir un programme de simulation et d'optimisation de séquences de colonnes de distillation discontinue.

Pour cela, une architecture a été conçue permettant de dissocier les différentes tâches et de rendre plus flexible la conception du logiciel :

Le système est composé de quatre composants logiciels :

- Batch Monitor : le module de simulation BatchColumn, composé de deux sous-entités :
 - L'interface graphique (appelée par la suite IHM Batch)
 - La module de calcul (appelée par la suite DII Batch)
- Config Manager : gestionnaire de configuration
- Execution Monitor
- Optimiser : le module d'optimisation basé sur un couplage d'algorithmes génétiques (AG) et de programme d'optimisation quadratique séquentielle (SQP)

Les communications entre ces différentes entités sont représentées sur le schéma suivant :



Batch Monitor

Ce composant est une dll fortran. Les fonctions de ce composant sont les suivantes :

- Préparer les données nécessaires à la configuration de l'optimisation pour une séquence
- Transmettre à Config Manager ces données
- Evaluer la fonction avec les valeurs des variables d'action envoyées par l'optimiseur

Config Manager

Ce composant est un exécutable qui réalise l'Interface Homme Machine. Les fonctions de ce composant sont les suivantes :

- Récupérer les données des batch de la séquence relative à la définition du problème d'optimisation fournies par Batch Monitor
- Permettre la configuration du problème d'optimisation par l'utilisateur
- Générer un fichier d'optimisation dans lequel sont stockées les paramètres nécessaires
 - soit à la simulation d'une séquence
 - soit à l'optimisation d'une séquence
- Transmettre les informations nécessaires à la simulation ou l'optimisation d'une séquence à Execution Monitor
- Récupérer et afficher les résultats de calcul.

Exécution Monitor

Ce composant est une dll fortran. Elle fait le lien entre les trois autres composants de l'architecture logicielle. C'est elle qui gère le déroulement de la simulation ou de l'optimisation d'une séquence. Les fonctions principales de ce composant sont :

- Récupération des informations de Configuration du calcul depuis Config Manager

- Récupération des différents paramètres depuis Batch Monitor nécessaires pour
 - L'évaluation du critère
 - L'optimisation (Optimiser)
- Evaluer le critère de l'optimisation
- Transmettre les informations nécessaires à Optimiser pour l'optimisation
- Récupération des valeurs des variables d'action de Optimiser
- Récupération des contraintes de Optimiser
- Transmettre à Batch Monitor les valeurs des variables d'action renvoyées par Optimiser
- Renvoyer les résultats d'optimisation

Optimiser

Ce composant est une dll fortran. Les fonctions principales de ce composant sont :

- Récupérer les données (critère, contraintes) nécessaires provenant de Execution Manager
- Optimiser le problème
- Transmettre les valeurs des variables d'action à Execution Manager

La finalisation du prototype logiciel est prévue pour septembre 2004.

X - DISTILLATION CONTINUE : ANALYSE INFINI / INFINI

Contrairement à son homologue discontinue, la distillation azéotropique continue hétérogène (DACH) est largement répandue dans l'industrie parce qu'elle offre un bon compromis énergétique du fait de la séparation sans apport d'énergie des deux phases liquides dans le décanteur. Cependant, cette démixtion peut survenir également dans la colonne et perturber le déroulement de la distillation si les internes ne sont pas adaptés. De plus, la compréhension du fonctionnement et la régulation d'un procédé DACH sont notoirement connus pour être difficiles [WID 96 ; CAP 00 ; DOH 01 ; ULR 02b] :

- La conception d'un procédé de DACH est compliquée par les nombreux choix possibles : choix d'un tiers corps, de la structure du procédé (agencement des colonnes et interconnexions dont recyclages).
- Le fonctionnement d'une colonne de DACH est souvent mal connu, notamment du fait de la possible existence de multiples états stationnaires (points de fonctionnement en régime permanent / indépendant du temps).
- Puisque le fonctionnement est mal connu, le contrôle et la régulation d'une colonne de DACH sont particulièrement difficiles à concevoir et à activer. Ils sont souvent basés sur le savoir faire des ingénieurs et techniciens de production.
- Il est fréquent d'observer sur une colonne de DACH que d'infimes variations de la concentration des impuretés dans les courant de sortie contenant les produits sont corrélés avec des écarts considérables de température et de composition au sein de la colonne [KOW 87 ; PHA 89b].

L'existence de multiples états stationnaires a été suspectée pendant de nombreuses années avant d'être récemment démontrée [WID 96 ; BEK 96a] : la multiplicité d'états stationnaires (MES) fait généralement référence à la multiplicité de solution du système d'équations non linéaires décrivant le modèle de colonne à distiller en régime permanent lorsque ces solutions ont une signification physique. Mais ce phénomène n'est pas qu'un simple artefact mathématique. Il a été également mis en évidence expérimentalement [KIE 95 ; BAU 97 ; GÜT 97 ; MÜL 97]. Récemment les MES ont été classés en trois catégories [ESB 98 ; BEK 00] :

- une multiplicité d'entrée existe quand de multiples valeurs décrivant les entrées (alimentations, ...) conduisent à des valeurs de sortie identiques.
- une multiplicité de sortie existe quand un même ensemble de valeurs d'entrée conduit à de multiples valeurs décrivant les sorties.
- une multiplicité d'état existe quand de multiples valeurs décrivant les variables internes (nombres de plateaux, ...) pour des valeurs d'entrée et de sortie fixées.

Notons que cette classification dépend de la définition des entrées et sorties et cette définition peut être différente dans le cas d'une simulation ou d'une analyse ∞/∞ (infini – infini) décrite plus loin. En général, les débits et les compositions des alimentations de la colonne sont fixés, certains débits (reflux et distillat par exemple) sont des paramètres considérés comme des entrées tandis que les compositions des courants de sortie pied et distillat sont considérées comme des sorties. L'étude de la MES d'entrée est principalement employée dans les phases de conception tandis que l'étude des MES de sortie et d'état est utilisée dans les cas visant à comprendre le fonctionnement de la colonne. Nous nous plaçons dans ce dernier cas puisque nous étudions une unité de distillation existante.

Parmi les méthodes permettant d'étudier l'existence de MES, l'analyse ∞/∞ a démontré son intérêt pour les systèmes homogènes [BEK 93], et hétérogènes dans plusieurs configurations de colonnes à distiller [BEK 96b]. Depuis, plusieurs outils d'analyse du fonctionnement de colonne à distiller azéotropique ont été développés. Ainsi, l'analyse locale de stabilité des colonnes de distillation homogène [Bon 02 ; DOR 02a ; DOR 02b] permet d'étudier la stabilité d'états stationnaires, multiples ou non à partir des simples données thermodynamiques du mélange à séparer et de prévenir ainsi d'éventuelles difficultés pour contrôler l'opération de la séparation.

L'analyse ∞/∞ est une méthode semi graphique qui s'appuie sur les réseaux de courbes de résidu de systèmes ternaires et permet de déterminer l'existence éventuelle de MES liées aux propriétés thermodynamiques du système. L'analyse ∞/∞ s'applique à la fois aux systèmes homogènes [BEK 93] et hétérogènes pour des colonnes à distiller avec ou sans décanteur [BEK 96a]. Elle consiste à réaliser une étude de bifurcation d'une colonne à distiller pour laquelle on suppose que la longueur est infinie et que le débit de reflux est total / infini. L'hypothèse de reflux total permet d'assimiler les profils de composition liquide dans la colonne avec des courbes de résidu. L'hypothèse d'une longueur infinie établit qu'il existe un pincement au sein de la colonne (non évolution des compositions). La combinaison des deux hypothèses établit que le profil liquide dans la colonne est une courbe de résidu contenant un point singulier du réseau de courbe de résidu. Alors, trois types de profil liquide illustrés sur la figure 36 peuvent exister au sein de la colonne :

- type I : le profil part d'un nœud instable et s'arrête dans le tétraèdre.
- type II : le profil arrive à un nœud stable et démarre dans le tétraèdre.
- type III : le profil contient un point selle et démarre et s'arrête dans le tétraèdre.

L'étude de bifurcation est réalisée en suivant l'évolution d'une variable de sortie en fonction du

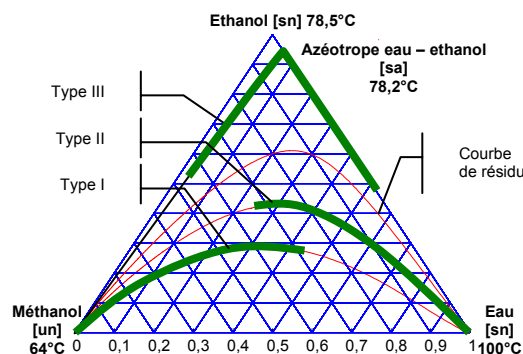


Figure 36. Type de profils dans une colonne à distiller dans le cas d'une analyse ∞/∞ .

paramètre de bifurcation choisi parmi les degrés de liberté de la colonne (ex. débit de distillat). les contraintes de bilan matière global et partiel de la colonne s'appliquent. Un exemple de diagramme de bifurcation est montré sur la figure 37 signalant l'existence de trois états stationnaires dans une certaine gamme de valeur du débit de distillat ainsi que le diagramme ternaire correspondant avec les chemins possibles des produits de la colonne (distillat et pied).

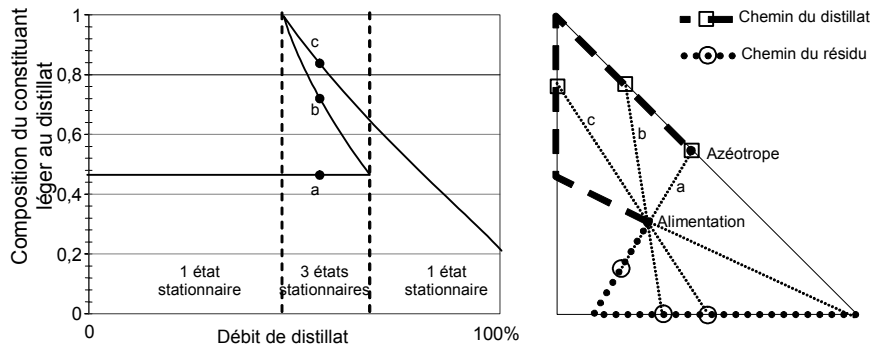


Figure 37. Exemple de diagramme de bifurcation et de chemin des produits dans le cas d'une analyse ∞/∞ d'un diagramme de type [100] (nomenclature de Nishimura).

Une condition géométrique nécessaire et suffisante pour la présence de MES a été énoncée [BEK 93] : « Il existe des MES lorsqu'en application de la règle du bras de levier, le débit de distillat D diminue le long du chemin de produit construit à partir du profil correspondant à $D = 0$ et se terminant au profil $D = F$ ».

Les outils d'analyse ∞/∞ et d'analyse locale de stabilité des colonnes de distillation sont difficiles à maîtriser, mais prometteurs car ils dépassent le cadre la conception des procédés pour s'intéresser au fonctionnement et dysfonctionnement du procédé. En outre, leur application à la distillation réactive est possible et a déjà été faite pour l'analyse ∞/∞ .

➔ **Etude d'une installation industrielle de distillation azéotrope continue hétérogène (contrat ELF ATOCHEM, 1998 – 1999)**

L'analyse ∞/∞ a été employée lors d'une étude sur une installation industrielle de distillation azéotrope continue hétérogène constituée d'une séquence de deux colonnes reliées par un décanteur commun (figure 38).

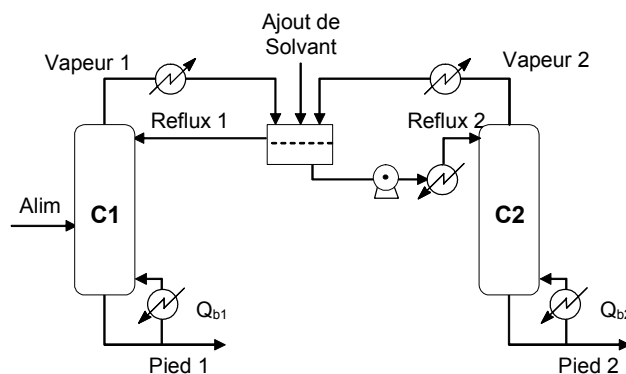


Figure 38. schéma de l'unité de distillation industrielle.

L'unité de production industrielle présente un dysfonctionnement traduit par une réduction de la pureté du produit principal et sa pollution par des impuretés. S'agissant d'un procédé de distillation hétéroazéotrope, l'existence de multiples états stationnaires est suspecté et semble corroboré par des observations expérimentales de deux types de fonctionnement.

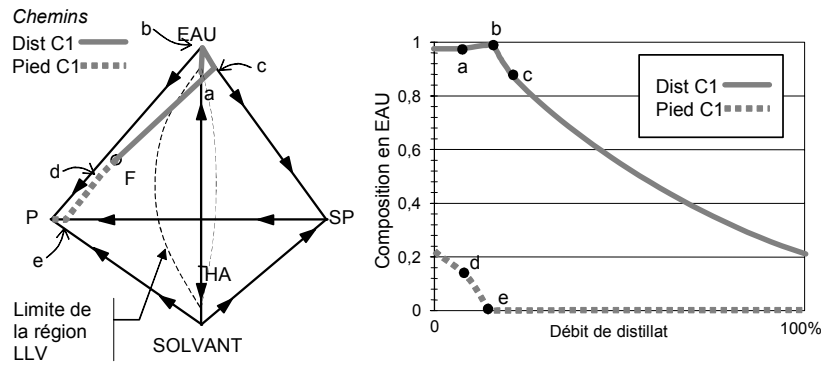


Figure 39. Chemin de produits et diagramme de bifurcation dans le cas de l'analyse α/α sur l'installation pilote.

La démarche alors entreprise pour déterminer les causes du dysfonctionnement a consisté en une étude systématique qui mélange l'utilisation d'outils de conception et d'analyse nécessitant peu de calculs avec des outils de simulation performants en parallèle avec l'exploitation des séries de données expérimentales :

- analyse des propriétés thermodynamiques du mélange à séparer pour déterminer les produits de la distillation atteignables – application des notions de volatilité relative, d'azéotropie et de réseau de courbe de résidu,
- validation du modèle thermodynamique les données physico-chimiques du système multiconstituant.
- réconciliation des données expérimentales de l'installation pilote pour obtenir un jeu cohérent satisfaisant les bilans matières,
- validation du modèle mathématique de l'opération unitaire distillation sur les données réconciliées de l'installation pilote,
- simulation du fonctionnement de l'installation pilote puis de l'unité de production industrielle,
- emploi d'outils graphiques de conception et d'analyse pour déterminer la pertinence physique des points de fonctionnements prédits par la simulation – application de l'analyse infini - infini,
- discussion des causes des dysfonctionnements observés en réalité,
- proposition de solutions.

La simulation a confirmé dans un premier temps l'hypothèse de multiples états stationnaires, mais pas les outils d'analyse et de conception de procédés de distillation qui invalide catégoriquement l'existence de multiples états stationnaires pour le mélange thermodynamique considéré comme le montre la figure 39.

Une relecture des résultats de simulation identifie des différences entre les états stationnaires qui sont en désaccord avec la définition de la multiplicité. De plus, les outils d'analyse mettent à jour des améliorations possibles notamment au niveau du système de contrôle pour corriger les dysfonctionnements observés et ainsi les éviter.

Des détails sont fournis dans la copie du chapitre de livre ChOuv 1 mise en fin de manuscrit (ChOuv1 V. GERBAUD, M. ALLIET-GAUBERT, X. JOULIA, M. PONS. Etude d'une unité de distillation hétérogène industrielle : analyse, modélisation et simulation. Livre à paraître " Méthodes du Génie des procédés : études de cas").

XI - ANALYSE LOCALE DE STABILITE DES COLONNES DE DISTILLATION CONTINUE.

Dans la continuité de l'analyse ∞/∞ , leurs auteurs ont développé l'analyse local de stabilité des colonnes de distillation continue pour les colonnes homogènes [Bon 02 ; DOR 02a ; DOR 02b]. Cette analyse a pour objectif de déterminer la stabilité des états stationnaires sous l'influence de perturbations affectant le profil de composition de la colonne ou les compositions des produits au distillat ou au résidu. Ainsi, pour le diagramme de type 100 pour lequel a été démontré l'existence d'une multiplicité d'états stationnaire (Cf Figure 37), ces auteurs démontrent que certains des profils de type II selon la classification de l'analyse ∞/∞ se comportent de façon cyclique. La figure 40 représenté schématiquement le déplacement de la composition du distillat lors ce cycle. C'est évidemment très ennuyeux lorsqu'on souhaite obtenir un distillat de pureté donnée ! Une condition géométrique est énoncée pour déterminer la région d'instabilité. Tout profil de colonne dont le distillat se situe dans cette région sera instable. Elle se déduit directement de l'allure des courbes de résidu et en particulier de l'existence d'extremum.

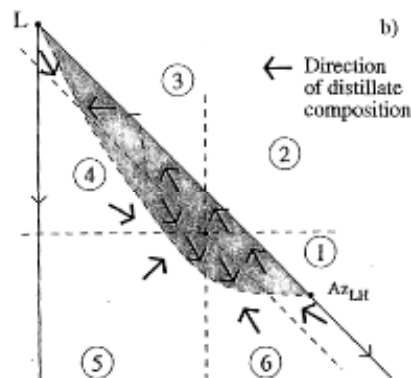


Figure 40. Zone de déplacement cyclique de la composition du distillat sous l'action d'une perturbation.

Dans le cadre d'un DEA, nous avons étudié l'application de cette méthode aux colonnes de distillation continue hétérogène. Mais de nombreux travaux restent à faire dans ce domaine.

XII - MODELE DYNAMIQUE MULTIPHASIQUE POUR LA SIMULATION DE PROCEDES DE DISTILLATION NON REACTIFS.

Le développement des outils de modélisation et de simulation est essentiel en distillation. Les recherches que j'encadre m'ont conduit à m'intéresser au calcul des courbes de résidu pour les systèmes hétérogènes et aux outils d'optimisations multicritères pour les séquences de colonnes de distillation discontinue. Ce dernier sujet étant encore en plein développement dans le cadre du projet ADEME – Prosim, cette partie développe succinctement le calcul des courbes de résidu pour les systèmes hétérogènes qui sera également une brique du système d'aide au choix d'un entraîneur et d'un procédé du projet ADEME – Prosim.

La définition d'un modèle en Génie des Procédés de Wolfgang Marquardt en 1994 est la suivante : « abstraction de la réalité qui peut être utilisée pour représenter certains aspects d'un procédé réel, considérés comme importants par le modeleur ». Elle met en avant que le processus de modélisation suppose :

- la définition d'un système qui n'est pas le système réel mais lui ressemble,

- une analyse du problème : identification des phénomènes physiques, chimiques, biochimiques et identification des objectifs de la modélisation
- l'énoncé d'hypothèses qui vont simplifier ou non la formalisation mathématique des phénomènes retenus ; certains étant éliminés,
- l'écriture du modèle sous forme mathématique cohérente en termes de nombre d'inconnues et d'équations indépendantes.
- sa résolution sous forme graphique ou numérique. Elle peut nécessiter une étape d'estimation des paramètres
- la présentation des résultats
- la validation par confrontation des résultats avec des observations expérimentales

Toutes ces étapes sont imbriquées et peuvent faire l'objet d'itérations. Les paramètres que l'on trouve dans les modèles théoriques (ex. les modèles thermodynamiques de coefficients d'activités) sont souvent qualifiés « d'empiriques » car ils nécessitent d'être identifiés à partir de données expérimentales. Dans ce cas, la portée théorique du modèle se trouve très diminuée car on teste alors la capacité d'équations mathématiques avec des paramètres empiriques à *reproduire* des données qui ont servi à l'identification des paramètres ! C'est le cas de presque tous les modèles thermodynamiques mais leur utilité pratique est immense car ils proposent une mise en forme mathématique de données expérimentales qui est utilisable dans des simulateurs de procédés.

Dans le cas de la distillation, la brique essentielle est le modèle d'un étage de colonne à distiller. En effet, tous les éléments de la colonne sont basés sur ce modèle : le bouilleur est un étage sans alimentation et avec un soutirage liquide ; le plateau d'alimentation est un étage avec alimentation et sans soutirage ; le décanteur – condenseur est un étage avec une possible alimentation et un possible soutirage de distillat vapeur et / ou liquide.

Un tel étage est communément appelé FLASH ou ballon de séparation liquide – vapeur. On le représente par un ballon dans lequel entre un mélange et duquel sort une phase vapeur et une phase liquide (Figure 41). La pression peut être fixée par une vanne et la température du fait de l'échange de chaleur avec l'extérieur.

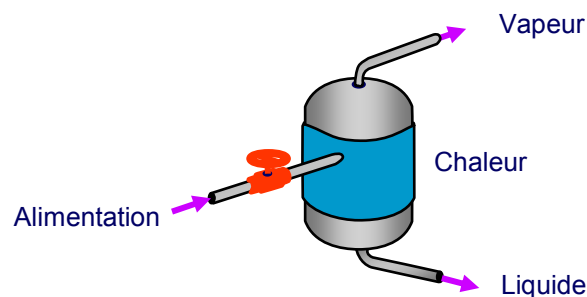


Figure 41. Représentation d'un ballon de séparation diphasique

Si on applique le processus de modélisation étape par étape, on identifie les principaux phénomènes rencontrés en Génie des Procédés pour lesquels différentes hypothèses sont possibles :

- Transfert de matière :
 - Transfert à l'interface, théorie double film
 - Équations de Maxwell-Stefan dont la loi de Fick est une simplification
 - Quelle morphologie de l'interface (plane ?, bulles ?, gouttelette?)
 - Très peu de données sur les coefficients de diffusion
 - Nécessité de discrétiser l'espace en cellules homogène

- ⇒ modèle dit « de transfert hors équilibre ».
- Équilibre entre phase L et V (équation $y_i = K_i(T,P,x_i,y_i).x_i$)
 - Choix et disponibilité de modèles thermodynamiques (Equations d'état ou modèles de coefficient d'activité)
 - ⇒ modèle dit « d'équilibre ».
- Taux de partage
 - Fixe un taux de répartition entre V et L par constituant
 - ⇒ modèle grossier ... mais parfois suffisant
- Transfert de chaleur :
 - Loi de transfert thermique
 - Équations de Maxwell-Stefan
 - Diffusivité thermique à travers la paroi, convection dans les fluides
 - Besoin d'information sur la technologie (matériau, géométrie, ...) dont modèle non général
 - Données rares
 - ⇒ utilisé en modélisation de réacteur à géométrie spécifique.
 - Échange de chaleur global
 - Q : quantité de chaleur échangée avec l'extérieur
 - ⇒ type modèle d'équilibre.
- Transfert de Qté de mvt :
 - Équations de Navier-Stokes
 - Besoin d'information sur la technologie (géométrie, ...) donc modèle non général
 - Données rares ou difficile à obtenir (champ de vitesse, ...)
 - ⇒ Couplage nécessaire avec transfert de matière voire de chaleur.

En conclusions, Il est facile d'écrire des équations sophistiquées mais les données nécessaires peuvent manquer et la complexité augmente considérablement (équations différentielles partielles, ...) au point de générer des difficultés numériques lors de la résolution. Par ailleurs, le type de données (géométrie spécifique) peut réduire la généralité du modèle tandis qu'un modèle simple peut donner un résultat dont la précision suffit dans certain cas.

En résumé, on peut distinguer trois types de modèles d'étages de distillation :

- Le modèle de non équilibre ; il décrit des transferts entre les phases liquide et vapeur au moyen des équations de Maxwell Stephan. Eventuellement la géométrie intervient au travers de la discrétisation de l'espace en cellules homogènes (Cf. Habilitation à Diriger les Recherches de Michel Meyer, 2000)
- Le modèle d'équilibre ; il ne décrit pas les transferts entre les phases mais suppose un état d'équilibre décrit par une constante d'équilibre (équations 1 à 4). Il ne nécessite pas de description géométrique et reste général.
- Le modèle taux de partage ; très (trop) général et simple.

Le modèle d'équilibre est à quelques rares exceptions toujours employé dans la modélisation des procédés de distillation. Mais il faut distinguer deux sous types de modèles d'équilibre :

- Le modèle CMO (Constant Molar Overflow) : le bilan énergétique n'est pas pris en compte. Ainsi, les débits molaires liquide et vapeur restent constants tout le long de la colonne, ce qui permet de simplifier les équations. Beaucoup d'études de faisabilité (dont celles présentées dans ce manuscrit) utilisent ce modèle.

Dans le modèle rigoureux, après le choix d'une enceinte de bilan, l'écriture des équations peut être différente selon que l'on considère que les enthalpies et les constantes d'équilibres sont ou non des variables. C'est ce qui est montré sur les figures 42 et 43 tirés du cours de modélisation des opérations unitaires simples.

Ces deux figures montrent que le système d'équation n'est pas cohérent : dans les deux cas, il faudra spécifier deux inconnues pour obtenir autant de variables que d'équations indépendantes. Le choix disponible est ω , q , T , P , x_i et y_i . x_i et y_i sont écartées car ce sont les sorties que l'on veut calculer. Selon le choix, on parlera de flash TP, de flash qP ($q=0$: flash adiabatique), qT, ωP ($\omega=1$: calcul de la température de rosée ; $\omega=0$: calcul de la température de bulle) et ωT ($\omega=1$: calcul de la pression de rosée ; $\omega=0$: calcul de la pression de bulle).

Malgré le nombre de variables supplémentaires, c'est le modèle amélioré qui est le plus intéressant car le plus général. En effet, il permet de découpler des équations mathématiques les modèles thermodynamiques. Ainsi, le modèle de la figure 43 pourra être écrit d'un côté et les modèles thermodynamiques pourront être placés dans une banque de modèles accessibles via un serveur de propriétés thermodynamiques. Dans le cas de la formulation classique, les équations des modèles thermodynamiques doivent être écrites au sein des équations du modèle du flash.

➔ **Modèle dynamique d'un flash multiphasique : le modèle de flash positif**

En collaboration avec mes collègues Raphaële Thery et Xuan Meyer du département Procédés et Systèmes, nous avons développé un modèle dynamique de flash multiphasique. Une des première utilisation est le calcul des courbes de résidu pour les systèmes hétérogènes. En effet, le long d'une courbe de résidu pour un système homogène, le nombre de phases peut varier selon qu'il y a une ou deux phases liquides en équilibre avec la phase vapeur.

L'article mis en copie à la fin du manuscrit présente une revue bibliographique du problème, le modèle général de « flash positif » et sa résolution (R19. R. THERY, F. LLOVELL, X. MEYER, V. GERBAUD, X. JOULIA. Modelling of a dynamic multiphase flash: the positive flash. Application to the calculation of ternary diagrams. Soumis à AIChE Journal, 2003). L'adaptation au calcul des courbes de résidu est présenté en dessous.

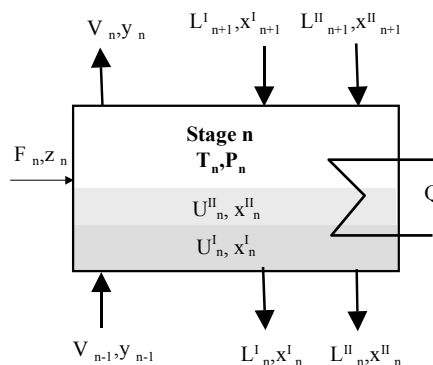


Figure 44. schéma d'un étage liquide – liquide – vapeur

La figure 44 présente un schéma de l'étage n. Le modèle du « flash positif » est une formulation mathématique de l'équation différentielle d'une courbe de résidu sous forme de bilans matière global (BMG) et partiels (BMP) à laquelle il ajoute une équation de bilan enthalpique (BE), des équations d'équilibre liquide-vapeur (EQLV), des équations de stœchiométrie (STOECH) et des contraintes opératoires. Le flash « positif » utilise les idées de la méthode Tau en introduisant des pseudo variables τ_{L1} , τ_{L2} et τ_V qui sont nulles lorsque la phase existe. Elles interviennent dans les équations de stœchiométrie.

Le système d'équation résultant contient autant d'inconnues que d'équations. Il est donc possible de le résoudre en utilisant une méthode numérique de résolution de systèmes d'équations différentielles algébriques, à savoir le programme DISCO développé au sein du département Procédés et Systèmes. En plus, il faut noter qu'il y a des petites différences par rapport au sens de la distillation. Les différences correspondent aux signes qui dépendent du mode opératoire selon si on chauffe (intégration dans le sens direct) ou si l'on refroidit le système (intégration dans le sens inverse).

$$\frac{dU_{L1}}{dt} + \frac{dU_{L2}}{dt} = \pm V \quad \text{BMG : (+ Dist. Inverse / - Dist. Rayleigh)} \quad [38]$$

$$\frac{d(x_{L1}^i \cdot U_{L1})}{dt} + \frac{d(x_{L2}^i \cdot U_{L2})}{dt} = \pm x_V^i \cdot V \quad \text{BMP } i=1,2,\dots,n : (+ \text{Dist. Inverse} / - \text{Dist. Rayleigh}) \quad [39]$$

$$\frac{d(x_{L1}^i \cdot H_{L1})}{dt} + \frac{d(x_{L2}^i \cdot H_{L2})}{dt} = \pm x_V^i \cdot H_V \quad \text{BE : + Dist. Inverse} / - \text{Dist. Rayleigh} \quad [40]$$

$$y_i = K_i^{L1}(P, T, x_N^{L1}, y_N) \cdot x_i^{L1} \quad \text{EQLV 1 : } i=1,2,\dots,n \quad [41]$$

$$y_i = K_i^{L2}(P, T, x_N^{L2}, y_N) \cdot x_i^{L2} \quad \text{EQLV 2 : } i=1,2,\dots,n \quad [42]$$

$$\sum_{i=1}^{nc} x_{L1}^i + \tau_{L1} = 1 \quad \text{STOECH1} \quad [43]$$

$$\sum_{i=1}^{nc} x_{L2}^i + \tau_{L2} = 1 \quad \text{STOECH2} \quad [44]$$

$$\sum_{i=1}^{nc} x_V^i + \tau_V = 1 \quad \text{STOECH3} \quad [45]$$

$$V \cdot \tau_V = 0 \quad \text{CONTR1} \quad [46]$$

$$U^{L1} \cdot \tau_{L1} = 0 \quad \text{CONTR2 (Distillation directe)} \quad [47]$$

$$U^{L1} \cdot \frac{\partial(\tau_{L1})}{\partial t} + \frac{\partial(U^{L1})}{\partial t} \cdot \tau_{L1} = 0 \quad \text{CONTR2 (Distillation inverse)} \quad [48]$$

$$U^{L2} \cdot \tau_{L2} = 0 \quad \text{CONTR3 (Distillation directe)} \quad [49]$$

$$U^{L2} \cdot \frac{\partial(\tau_{L2})}{\partial t} + \frac{\partial(U^{L2})}{\partial t} \cdot \tau_{L2} = 0 \quad \text{CONTR3 (Distillation inverse)} \quad [50]$$

$$0 \leq x_i^{L1}, x_i^{L2}, y_i^V, \tau_{L1}, \tau_{L2}, \tau_V \leq 1 \quad \text{RESTRICTIONS} \quad [51]$$

$$0 \leq U_N^{L1}, U_N^{L2}, V \quad \text{RESTRICTIONS} \quad [52]$$

Le système a autant d'inconnues que d'équations mais leur nombre (8+3n sans compter les constantes d'équilibre LV qui sont calculées au travers de l'interface THUTI avec le serveur de propriétés thermodynamiques) dépend du nombre n du constituants du système. Les équations 46 à 50 sont des contraintes opératoires. Lors de la distillation inverse, on impose des contraintes plus robustes pour éviter des problèmes numériques. Elles permettent de saturer le système d'équation (autant d'inconnues que d'équations indépendantes).

Partant d'un système à l'équilibre physique et chimique, la résolution de ce système d'équations, pour des valeurs de la variable indépendante de temps t appartenant à l'intervalle [0 ; +∞ [permet de générer une courbe de résidu.

Les transitions entre différentes configurations sont gérées par des équations décrivant les événements d'apparition et de disparition des phases (Cf. article soumis). Ainsi, ce modèle est conservé quelque soit la configuration de phases en présences : V ; L ; LV ; LL ; LLV. Il tranche significativement avec les approches de la littérature où l'alternance de modèles pour chaque configuration et de tests de stabilité était source d'erreurs de convergence et de lenteur.

Le flash positif est une brique significative de la conception d'un simulateur versatile de colonnes de distillation.

Les figures 47 et 48 présentent l'organigramme de calcul des courbes de résidu. La figure 46 reprend des étapes décrites précédemment dans l'algorithme d'analyse des diagrammes ternaires (figure 36 et 37). Description de l'algorithme

1. **Choix du calcul** : On peut choisir de

- Faire une distillation dans le sens direct ($\text{index_sens} = 0$ pour rechercher le nœud stable, ex azéotrope à température de bulle maximale),
- Faire une distillation dans le sens inverse ($\text{index_sens} = 1$ pour rechercher le nœud instable, ex azéotrope à température de bulle minimale)
- Faire une distillation dans les deux sens ($\text{index_sens} = 2$: calcul d'une courbe de résidu complète).
- On choisit aussi le nombre de constituant 2 (pour les azéotropes binaires) ou 3 constituants (le programme est écrit pour n constituant mais nous ne l'utilisons que pour des mélanges de 2 ou de 3 constituants)
- $\text{Index_tracé} = 1$ lorsqu'on veut conserver les valeurs (composition, température, temps d'intégration) pour tracer les courbes de résidu.

2. **Lecture Données** : à partir d'un fichier des données. Il doit contenir l'information concernant les entrées : nom des constituants, profil thermodynamique, pression opératoire, valeur initiale de composition ($x_i = 0,5$ pour un binaire par défaut).

3. **Lecture valeurs d'initialisation** : à partir d'un fichier contenant les valeurs des paramètres numériques qui servent à initialiser le programme qui nous détermine l'état de notre système. Ces paramètres sont très importants car le sous-programme est très sensible aux valeurs d'initialisation proposées.

4. **Détermination de l'état du système** : résolution de la méthode Tau par une méthode d'optimisation linéaire afin de savoir combien de phases sont en présence : une ou deux phases liquides et quelles sont les compositions et la température du système. On impose d'être à l'ébullition mais le programme est capable également de traiter les cas sans phase vapeur. Si ce sous-programme trouve une difficulté numérique, il s'arrête (voir III.H.1). Si le programme ne trouve pas une solution (nombre d'itérations limitée à 150), alors on retourne à l'étape antérieure, on fourni d'autres valeurs d'initialisation et on répète le calcul. Si la solution est trouvée :

- Lorsqu'on est proche où à l'intérieur d'une zone de démixtion, cette étape retourne des valeurs des pseudo variables τ_{L1} et τ_{L2} .
- Lorsqu'on est éloigné est situé dans une zone avec une seule phase liquide, le programme trouve une solution qui ne fait pas la distinction entre les phases liquide : on l'appelle la solution triviale (voir III.C.1).

5. **Calcul de la courbe de résidu** : La détermination de l'état du système permet de fournir les valeurs pour initialiser le solveur DISCo afin de résoudre le système d'équations associé au flash « positif ». Selon les choix de l'étape 1, les calculs sont différents. Pour le tracé d'une courbe de résidu, on enchaîne toujours la distillation directe puis la distillation inverse.

Le calcul continue jusqu'à ce que la condition d'arrêt s'accomplisse. La condition d'arrêt est que la composition du liquide est égale à celle de la vapeur (avec une certaine tolérance). Dans le cas de la distillation inverse il y a une particularité car DISCO ne peut pas détecter un équilibre LLV sans valeurs initiales de τ_{L1} et τ_{L2} : tant qu'on n'a pas détecté de

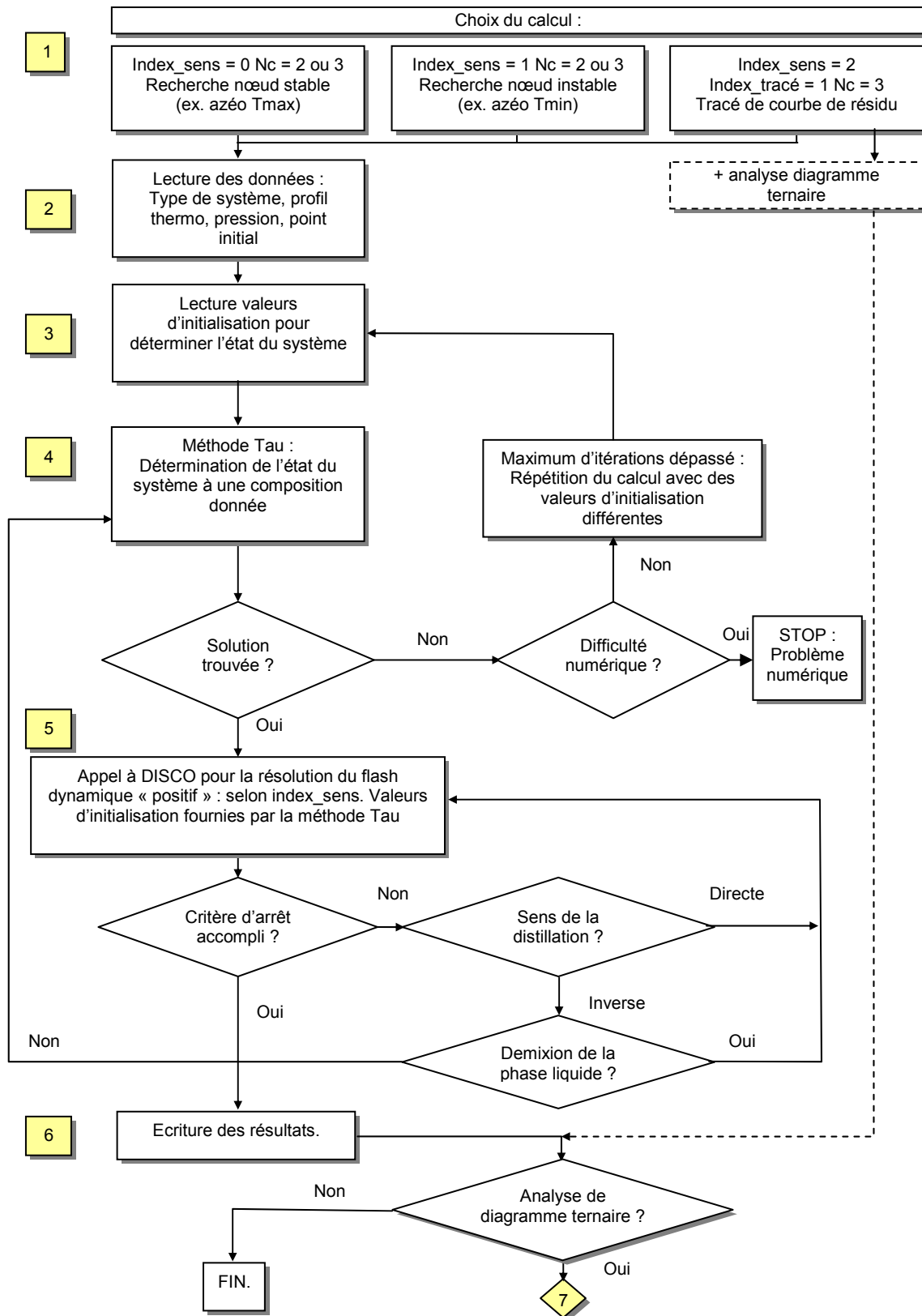


Figure 47. organigramme de calcul des courbes de résidu - 1

démixtion de la phase liquide, on appelle à chaque pas la méthode tau (retour à l'étape 3), pour tester l'état du système (voir III.C.3). Si un équilibre LLV est trouvé, les valeurs de la

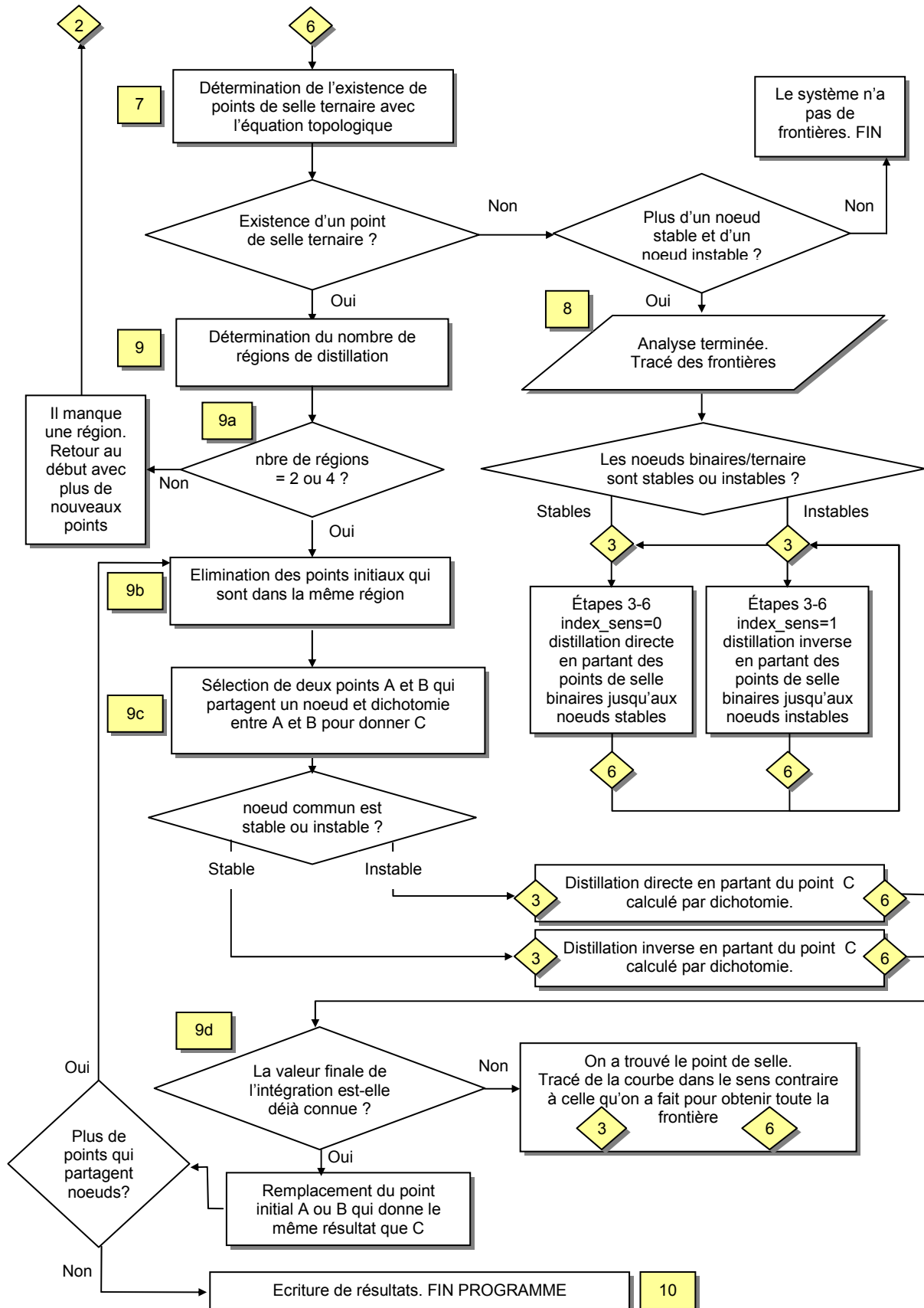


Figure 48. organigramme de calcul des courbes de résidu - 2

méthode Tau servent à réinitialiser DISCo. Ensuite, la méthode Tau n'est plus appelée et DISCo continue l'intégration jusqu'à la solution finale.

6. **Calcul de la courbe de résidu** : La détermination de l'état du système permet de fournir les valeurs pour initialiser le solveur DISCo afin de résoudre le système d'équations associé au flash « positif ». Selon les choix de l'étape 1, les calculs sont différents. Pour le tracé d'une courbe de résidu, on commence toujours par la distillation directe et après par la distillation inverse. Le calcul continue jusqu'à ce que la condition d'arrêt s'accomplisse. La condition d'arrêt est l'égalité des compositions du liquide et de la vapeur à une tolérance près. Dans le cas de la distillation inverse il y a une particularité car DISCo ne peut pas détecter un équilibre LLV sans valeurs initiales de τ_{L1} et τ_{L2} : tant qu'on n'a pas détecté de démixtion de la phase liquide, on appelle à chaque pas la méthode tau (retour à l'étape 3), pour tester l'état du système (voir article soumis). Si un équilibre LLV est trouvé, les valeurs de la méthode Tau servent à réinitialiser DISCo. Ensuite, la méthode Tau n'est plus appelée et DISCo continue l'intégration jusqu'à la solution finale.
7. **Ecriture des résultats** : Les résultats les plus importants sont affichés dans différents fichiers. On crée un fichier qui contient la matrice des noeuds stables (noeud_stable.RES) et un autre qui contient la matrice de noeuds instables (noeud_instable.RES). En plus, si $index_tracé = 1$, on garde l'évolution de la composition et de la température afin d'élaborer des graphiques.
8. **Détermination de l'existence ou non du point de selle ternaire** : si on souhaite faire une analyse complète d'un diagramme ternaire, on continue cette étape qui concerne le calcul des frontières de distillation. A partir de 7 points de composition répartis dans le diagramme, on trace les courbes de résidu et identifie les points finaux afin de trouver les régions de distillation et la stabilité des points singuliers. Ensuite, on cherche à savoir s'il y a un point de selle ternaire dans notre système. On emploie pour cela l'équation topologique.
9. **Tracé des frontières de distillation en l'absence de point de selle ternaire** : en l'absence de point de selle ternaire, on connaît tous les points singuliers du diagramme. Alors, le tracé des frontières de distillation se fait aisément : une frontière est une courbe de résidu qui rejoint les points de selle binaire avec les noeuds binaires ou ternaires stables et instables du système. On réalise alors les étapes 3 à 6 pour chaque couple [point selle / noeud instable] et [point selle / noeud stable].
10. **Tracé des frontières lorsqu'il y a un point de selle ternaire** : l'application de l'équation topologique détecte un point de selle ternaire.
 - a. **Détermination du nombre de régions de distillation.**
 - b. **Elimination des points de la même région** : au sein d'une même région, toutes les courbes de résidu partagent le même noeud instable initial et noeud stable final. Quand le programme détecte qu'un point situé sur une courbe de résidu a le couple de [noeud stable / noeud instable] qu'un autre point déjà affiché, il l'élimine automatiquement.
 - c. **Sélection des points qui partagent un noeud et dichotomie** : Ayant identifié toutes les régions, on choisit deux régions qui n'ont pas de noeud stable en commun. On fait alors une moyenne de la composition des points initiaux, par ex. le point A et le point B, qui ont donné ces couples partageant un noeud commun et on trace alors une courbe de résidu à partir de ce nouveau point initial C, en sens inverse si le noeud partagé est un noeud stable, et en sens direct dans le cas d'un noeud instable.
 - d. **Elimination des points initiaux et nouvelle dichotomie** : Le résultat de l'intégration à partir du point moyenné C donne 3 possibilités : soit le programme arrive au noeud d'un point initial A, soit le programme arrive au noeud d'un point initial B, soit le programme

arrive à un point inconnu. Dans les deux premiers cas, la courbe de résidu appartient à une région de distillation déjà identifiée. Alors, on élimine l'ancien point initial A ou B et on répète la procédure de dichotomie (9b). Si le programme a trouvé un point inconnu jusqu'alors, la seule possibilité est que ce point soit le point de selle où le programme s'est arrêté « numériquement » faute d'évolution de son critère de convergence. Dans ce cas, la dernière courbe tracée est la frontière de distillation et il faut simplement la compléter dans le sens contraire à partir du point C.

11. Ecriture de résultats : La procédure antérieure est répétée jusqu'à qu'il n'y a plus de points qui appartiennent un noeud. L'évolution de la composition en fonction du temps est écrite dans un fichier pour tracer la frontière sur le logiciel Matlab. On garde aussi la composition et la température du point de selle ternaire dans un fichier (selle_ternaire.RES)

Ce modèle et le programme associé permettent de tracer les courbes de résidu de systèmes hétérogènes comme celles de la figure 10.

XIII - CONCLUSIONS SUR LA DISTILLATION : CONTRIBUTIONS ET PERSPECTIVES

Jusqu'au début des années 90, la distillation était principalement continue et permettait de séparer avec une grande pureté des mélanges de constituants, souvent azéotropiques. Le distillat était toujours composé en majorité d'un constituant à température d'ébullition basse (noeud instable d'un diagramme) et le résidu (soutiré en distillation continue et restant dans le bouilleur en distillation discontinue) était constitué en majorité d'un constituant à température d'ébullition élevée (noeud stable d'un diagramme).

Dans le cas des mélanges azéotropiques, les règles de sélection des entraîneurs étaient incomplètes en particulier en distillation discontinue. En 100 ans, les études des procédés de distillation avaient alors abordés tous les aspects, de la faisabilité au contrôle des installations industrielles en passant par la conception, la simulation statique et dynamique. Mais surtout, il était très facile de trouver des exemples que la distillation ne pouvait séparer qu'à un coût prohibitif en mettant en œuvre des séquences de colonnes ... complexes à concevoir et à mettre en œuvre !

Les travaux que j'encadre démontrent que la distillation peut être employées pour un bien plus grand nombre de systèmes que l'on pensait sans employer de « trains de colonnes ». Les contributions significatives concernent :

- des règles thermodynamiques exhaustives de sélection des entraîneurs homogènes et hétérogènes pour la distillation discontinue,
- des séquences des colonnes associées à chaque règle,
- des critères quantitatifs de comparaison des entraîneurs (courbe d'isovolatilité et rapport des coefficients d'activité à dilution infinie) mis en oeuvre sur des systèmes réels,
- la faisabilité de nouveaux modes opératoires ou configuration (distillation continue extractive hétérogène, distillation discontinue hétérogène en rectification, stripper, bac intermédiaire et extractive).

Cette énumération fait cependant clairement apparaître que de nombreuses avancées restent à faire :

- faisabilité et conception des procédés de distillation avec bac intermédiaire,
- règles de sélection d'entraîneurs pouvant utiliser des configurations avec bac intermédiaire ou extractive.
- extension à la distillation réactive des procédés de distillation avec bac intermédiaire ou extractive (de nombreux cas existent où le produit de la réaction est un point de selle).

- méthodes de conception simplifiées (short-cut) ou d'optimisation multivariées permettant de déterminer une plage de paramètres opératoires optimaux. C'est extrêmement important pour évaluer la flexibilité de ces procédés et pour envisager leur industrialisation.
- extension des outils d'analyse ∞/∞ et d'analyse locale de stabilité des colonnes de distillation réactive.

L'avenir industriel de ces procédés de distillation est évident si les outils de Génie des Procédés existent car la qualité des séparations que l'on obtient est sans rivale parmi les procédés (membranes exceptées) et devient incontournable dans de nombreuses branches où le recyclage prend le pas sur l'élimination des déchets qui prévalait jusqu'alors.

Courbe d'isovolatilité, réseau de courbe de résidu, azéotrope, zone de démixtion, toutes ces informations thermodynamiques sur un mélange à séparer sont essentielles car des outils d'analyse essentiellement géométrique démontrent que ces informations permettent de réaliser l'étude de faisabilité, la conception et voire l'étude de fonctionnement de procédés de distillation.

Pourtant l'exactitude et la disponibilité des données thermodynamiques sont des écueils auxquels se confrontent quotidiennement les ingénieurs de procédés. C'est aussi le cas au sein du département Procédés et Systèmes où nous avons pourtant la chance de pouvoir associer nos modèles de procédés à un serveur de propriétés thermodynamiques à usage commercial. A quoi bon développer des simulateurs si les données thermodynamiques sont inexactes ? UNIFAC excepté, les modèles existants intègrent systématiquement des paramètres empiriques et de ce fait ne sont pas capables de prédire quantitativement les données manquantes Or la précision est nécessaire pour optimiser le procédé : déduire la région dans laquelle il faut placer le distillat pour assurer le bon fonctionnement de l'installation industrielle, déterminer les variables opératoires optimales, Ce constat justifie pleinement la démarche précautionneuse qui a été employée pour l'étude avec ELF ATOCHEM, de la réconciliation de données à la simulation et validation sur unité pilote puis sur l'unité industrielle. Mais il pointe aussi sur la nécessité d'explorer de nouvelles voies de prédiction des propriétés thermodynamiques. Les outils de simulation moléculaire entre dans cette catégorie avec des méthodes de contributions plus globalisantes et de ce fait moins précises.

Le chapitre suivant sur l'approche « produits » propose un aperçu des outils de simulation moléculaire de leur emploi et des problématiques qu'ils soulèvent en Génie des Procédés.

XIV - BIBLIOGRAPHIE

[BAU 97] BAUER W.; CHAPMAN J.T. *Process for producing alkyl acrylate*. European Patent EP 0 779 268 A1, 1997.

[BEK 00] BEKIARIS N.; GÜTTINGER T.E.; MORARI M. *Multiple Steady States in Distillation: Effect of VL(L)E Inaccuracies*. AIChE Journal 2000, 46 (5), 955.

[BEK 93] BEKIARIS N.; MESKI G.; RADU C.; MORARI M. *Multiple Steady-States in Homogeneous Azeotropic Distillation*. Ind. Eng. Chem. Res. 1993, 32, 2023.

[BEK 96a] BEKIARIS N.; MESKI G.; MORARI M. *Multiple Steady-States in Heterogeneous Azeotropic Distillation*. Ind. Eng. Chem. Res. 1996, 35, 207.

[BEK 96b] BEKIARIS N.; MORARI M. *Multiple Steady-States in Distillation: Predictions, Extensions and Implications for Design, Synthesis and Simulation*. Ind. Eng. Chem. Res. 1996, 35, 4264.

[BER 90] BERNOT C.; DOHERTY M.F.; MALONE M.F. *Patterns of Composition Change in Multicomponent Batch Distillation*. Chem. Eng. Sc. 1990, 45, 1207.

- [BER 91] BERNOT C.; DOHERTY M.F.; MALONE M.F. *Feasibility and Separation Sequencing in Multicomponent Batch Distillation*. Chem. Eng. Sc. 1991, 46, 1311.
- [BON 02] BONAMI E.; MORARI M. *Phase Plane Analysis of Homogeneous Azeotropic Distillation Columns*. Ind. Eng. Chem. Res. 2002, 41 (16), 3963.
- [BOS 93] BOSSEN B.C.; JORGENSEN S.B.; GANI R. *Simulation, Design, and Analysis of Azeotropic Distillation Operation*. Ind. Chem. Eng. Res. 1993, 32, 620.
- [CAP 00] CAPE-Net; <http://capenet.chemeng.ucl.ac.uk>
- [CHE 99a] CHEONG W.; BARTON P., *Azeotropic Distillation in a Middle Vessel Batch Column. 1. Model Formulation and Linear Separation Boundaries*. Ind. Eng. Chem. Res., 38 (1999) 1504.
- [CHE 99b] CHEONG W.; BARTON P., *Azeotropic Distillation in a Middle Vessel Batch Column. 2. Model Validation*. Ind. Eng. Chem. Res., 38 (1999) 1549.
- [CHE 99c] CHEONG W.; BARTON P., *Azeotropic Distillation in a Middle Vessel Batch Column. 3. Nonlinear Separation Boundaries*. Ind. Eng. Chem. Res., 38 (1999) 1531.
- [DEN 81] DENBIGH K.. *The Principles of Chemical Equilibrium, with Applications in Chemistry and Chemical Engineering*, 4^{ème} Ed., EDITION CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, Cambridge. 1981.
- [DOH 01] DOHERTY M.F.; MALONE M.F. *Conceptual Design of Distillation Systems*, MCGRAW HILL, New York. 2001.
- [DOH 78a] DOHERTY M.F.; PERKINS J.D. *On the Dynamics of Distillation Process - I. The Simple Distillation of Multicomponent Non-Reacting, Homogeneous Liquid Mixtures*. Chem. Eng. Sc. 1978, 33, 281.
- [DOH 78b] DOHERTY M.F.; PERKINS J.D. *On the Dynamics of Distillation Processes-II. The Simple Distillation of Model Solutions*. Chem. Eng. Sc. 1978, 33, 569.
- [DOH 79] DOHERTY M.F.; PERKINS J.D. *On the Dynamics of Distillation Process - III. The Topological Structure of Ternary Residue Curve Maps*. Chem. Eng. Sc. 1979, 34, 1401.
- [DOR 02a] DORN C.; MORARI M. *Qualitative Analysis of Homogeneous Azeotropic Distillation. I – Local Stability*. Ind. Eng. Chem. Res. 2002, 41 (16), 3930.
- [DOR 02b] DORN C.; MORARI M. *Qualitative Analysis of Homogeneous Azeotropic Distillation. II – Bifurcation Analysis*. Ind. Eng. Chem. Res. 2002, 41 (16), 3942.
- [ESB 98] ESBJERG K.; ANDERSEN T.; MÜLLER D.; MARQUARDT W.; JØRGENSEN S. *Multiple Steady-States in Heterogeneous Azeotropic Distillation Sequences*. Ind. Eng. Chem. Res. 1998, 37, 4434.
- [FUR 94] FÜRZER I.A. *Synthesis of Entrainers in Heteroazeotropic Distillation Systems*, Can. J. Chem. Eng. 1994, 72, 358.
- [GME 94] GMEHLING J.; MENKE J., KRAFCZYK J., FISHER K.. *Azeotropic Data*. VCH EDITEUR, Weinheim. 1994.
- [GÜT 97] GÜTTINGER T; DORN C.; MORARI M. *Experimental Study of Multiple Steady-States in Homogeneous Azeotropic Distillation*. Ind. Eng. Chem. Res. 1997, 36, 794.
- [HIL 02] HILMEN E.M.; KIVA V.N.; SKOGESTAD S. *Topology of ternary VLE diagrams: Elementary cells*, AIChE Journal 2002, 48 (4), 752.
- [KIE 95] KIENLE A.; GROEBEL M.; GILLES E.D. *Multiple Steady-States in Binary Distillation - Theoretical and Experimental Results*. Chem. Eng. Sc. 1995, 50, 2691.

- [KIV 03] KIVA V.N.; HILMEN E.K.; SKOGESTAD S. *Azeotropic phase equilibrium diagrams: a survey*. Chem. Eng. Sc. 2003, 58, 1903.
- [KOW 87] KOWACH J. III; SEIDER W. *Heterogeneous Azeotropic Distillation: Experimental and Simulation Results*. AIChE J. 1987, 33, 1300.
- [LAN 94] LANG P.; YATIM H.; MOSZKOWICZ P.; OTTERBEIN M. *Batch Extractive Distillation under Constant Reflux Ratio*, Comput. Chem. Eng., 1994, 18, 1057.
- [LEL 98] LELKES, Z.; LANG P.; BENADDA B.; MOSZKOWICZ P. *Feasibility of Extractive Distillation in a Batch Rectification*. AIChE Journal, 1998, 44, 810.
- [MAT 77] Matsuyama H.; Nishimura H. *Topological and Thermodynamic Classification of Ternary Vapor-Liquid Equilibria*. J. Chem. Engng. Japan. 1977, 10, 181.
- [MAT 78] Matsuyama H. *Restrictions on Patterns of Residue Curves around Heterogeneous Azeotropes*. J. Chem. Engng. Japan, 1978, 11, 427.
- [MOD 01] MODLA G.; LANG P.; K. MOLNAR K. *Batch Heteroazeotropic Rectification of a Low Relative Volatility Mixture under Continuous Entrainer Feeding: Feasibility Studies*. CD-Rom Proceedings of 6th World Congress of Chemical Engineering, Melbourne, Australia, 2001.
- [MÜL 97] MÜLLER D.; MARQUARDT W. *Experimental Verification of Multiple Steady-States in Heterogeneous Azeotropic Distillation*. Ind. Eng. Chem. Res. 1997, 36, 5410.
- [PER 97] PERRY R.H.; GREEN D.; MALONEY J.O. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th Edition, McGRAW-HILL, New York. 1997.
- [PET 97] PETERSON E.J.; PARTIN L.R. *Temperature Sequences for Categorising all Ternary Distillation Boundary Maps*, Ind. Chem. Eng. Res.. 1997, 36, 1799.
- [PHA 89a] PHAM H.N.; DOHERTY M.F. *Design and Synthesis of Heterogeneous Azeotropic Distillations – III. Column Sequences*. Chem. Eng. Sc. 1989, 45, 1845.
- [PHA 89b] PHAM H.N.; RYAN P.J.; DOHERTY M.F. *Design and Minimum Reflux for Heterogeneous Azeotropic Distillation Column*, AIChE Journal 1989, 35, 1585.
- [STI 98] STICHLMAIR J.; FAIR J.D. *Distillation – Principles & Practice*, JOHN WILEY, London. 1998.
- [ULR 02A] ULRICH J.; MORARI M., *The Influence of Impurities on the Control of Heterogeneous Azeotropic Distillation Columns*, Ind. Eng. Chem. Res. 2002, 41(2), 230.
- [ULR 02B] ULRICH J. *Operation and Control of Azeotropic Distillation Column Sequences*. PhD Thesis, ETH n°14890 ETH Zürich, Suisse, 2002.
- [VAN 83] VAN DONGEN D.; DOHERTY M.; HAIGHT J. *Material Stability of Multicomponent Mixtures and Multiplicity of Solutions to Phase-Equilibrium Equations. 1. Nonreacting Mixtures*. Ind. Eng. Chem. Fundam. 1983, 22, 472.
- [VID 93] VIDAL J. *Thermodynamique: Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière*, TECHNIP EDITIONS, Paris. 1993.
- [WAR 00] WARTER M.; STICHLMAIR J., *Batch Distillation of Azeotropic Mixtures in a Column with a Middle Vessel*. ESCAPE-10 Proceedings. Florence, mai 2000, Ed. S. Pierucci., Elsevier, (2000) 691.
- [WID 96] WIDAGDO S.; SEIDER W.D. *Azeotropic Distillation*, AIChE J., 1996, 42, 96.
- [YAT 93] YATIM H.; MOSZKOWICZ P.; OTTERBEIN M.; LANG P., *Dynamic Simulation of a Batch Extractive Distillation Process*, Comput. Chem. Eng., 1993, 17, S57.

[ZHA 75] ZHAROV, V.T.; SERAFIMOV L.A., *Bases physico-chimiques de la distillation et de la rectification* (en Russe), Ed. Khimia, Leningrad, 1975.

VII - APPROCHE « PRODUITS » : LA SIMULATION MOLECULAIRE EN GENIE DES PROCEDES

I - QU'EST-CE QUE LA SIMULATION MOLECULAIRE ?

La modélisation moléculaire englobe la simulation moléculaire et la mécanique quantique numérique.

La mécanique quantique numérique est distincte de la chimie théorique dont elle utilise les concepts. Les calculs sont des calculs de modélisation statique : ils sont effectués au zéro absolu 0 K et permettent d'obtenir les propriétés nucléaires et électroniques (conformation, orbitales, densité de charge, surface de potentiel électrostatique) dans un état fondamental ou excité à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger. Le temps calcul est proportionnel à $N_{\text{electrons}}^6$ pour les méthodes ab-initio et au mieux à $N_{\text{electrons}}^{2,5}$ pour les méthodes semi-empiriques, ce qui réserve son utilisation à l'étude de systèmes contenant quelques molécules avec quelques dizaines – centaines d'électrons. La précision des résultats obtenus est importante car les seules hypothèses concernent des approximations réalisées pour résoudre l'équation de Schrödinger. En particulier, il n'y a pas de paramètres ajustables.

La simulation moléculaire est basée sur des concepts de thermodynamique statistique et de mécanique moléculaire. Elle concerne le calcul de l'énergie interne à une température positive d'un système de quelques centaines de molécules. Le temps calcul est proportionnel à $N_{\text{molécules}}$, ce qui en fait une technique adaptée à l'étude de systèmes d'intérêt réel : propriétés de phase, d'interface, Moins rigoureuse et précise que la mécanique quantique numérique, la simulation moléculaire réalise une modélisation dynamique du système soumis à des conditions de température et de pression positives et donc réalistes. La qualité des résultats de simulation moléculaire dépend du type de système modèle employé, de l'utilisation de modèles de mécanique moléculaire décrivant avec précision les interactions inter et intramoléculaires et enfin de la qualité de l'échantillonnage statistique des configurations du système modèle. L'échantillonnage de l'ensemble statistique des configurations du système est réalisé principalement au moyen de deux techniques : la dynamique moléculaire et la méthode de Monte Carlo. A la différence des modèles énergétiques de la mécanique quantique, les modèles de mécanique moléculaire utilisent des paramètres ajustables mais auxquels on attribue une signification physique. La simulation moléculaire offre le plus de potentialités pour le Génie des Procédés par sa capacité à simuler des systèmes ayant un réel intérêt malgré leur taille très inférieure à une mole. C'est un outil de modélisation puissant, capable de prédire autant que de reproduire des données physico-chimiques et c'est un outil d'exploration et d'étude des phénomènes au même titre que l'expérimentation habituelle.

1 - A quoi sert la simulation moléculaire

a Principes généraux

La simulation moléculaire est une technique numérique pour obtenir les propriétés physico-chimiques de systèmes macroscopiques à partir de :

- la description à l'échelle atomique des interactions élémentaires
- l'application de principes de mécanique statistique

Ayant pour objet de calculer l'énergie interne du système, la description des interactions énergétiques est rassemblée dans un 'champ de force' ou 'champ de potentiel' et prend en compte tout ce qui contribue à l'énergie interne : énergie de liaison (vibration élongation, torsion) et énergie de non liaison (interaction de Van der Waals, interaction coulombienne, liaison hydrogène).

L'application des principes de mécanique statistique est rendue possible grâce à un échantillonnage des configurations du système. Par configuration, on entend un ensemble de coordonnées de particules ponctuelle et de liaisons.

La thermodynamique statistique permet de faire le lien entre les interactions élémentaires et les propriétés macroscopiques. Partout où les phénomènes énergétiques ont une place prédominante, la simulation moléculaire mérite d'être considérée pour étudier et approfondir la connaissance des phénomènes au cœur des procédés. Ainsi, la simulation moléculaire permet d'étudier les

- équilibres de phases (L-V, S-L, L-L-V, ...)
- propriétés interfaciales (adsorption spécifique sur catalyseur, ...)
- propriétés de transport (coefficients de diffusion, de transfert thermique, viscosité, ...)
- réactivité chimique, ...

En revanche, la simulation moléculaire est mal adaptée à l'étude de phénomènes où les facteurs cinétiques et les écoulements sont limitants. Par exemple, on préférera pour ces derniers la mécanique des fluides numériques.

b Troisième voie d'exploration du réel : l'expérimentation numérique

La place de la simulation moléculaire parmi les voies d'étude d'un système réel est particulière (figure 49) : elle se situe comme une « troisième voie d'exploration du réel » entre expérimentation et théorie.

La première voie naturelle d'analyse d'un système réel est l'expérimentation. Elle nécessite quelques

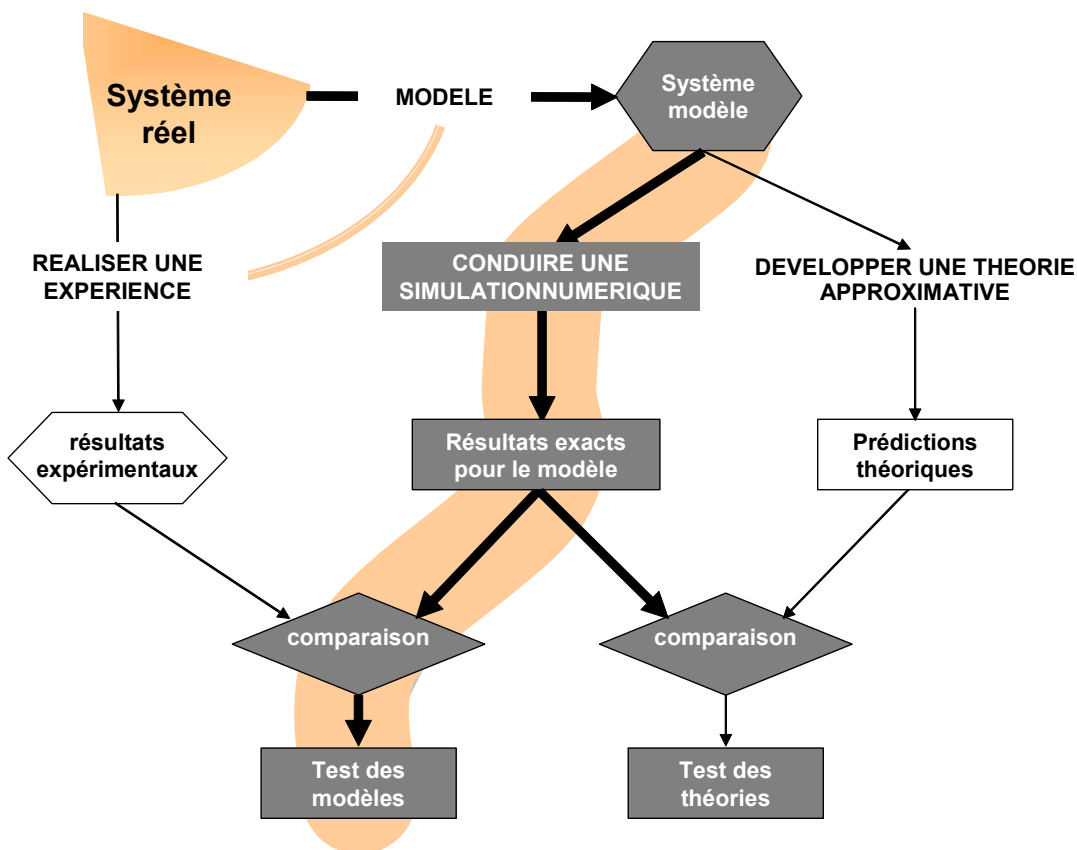


Figure 49. Simulation moléculaire : entre expérimentation et théorie

précautions :

- définition précise des limites du système à étudier,
- hypothèse d'homogénéité du phénomène que l'on veut observer ou mesurer au sein de l'enceinte d'expérimentation,
- réduction maximale des interactions extérieures pour réduire les facteurs d'incertitudes, ne serait-ce que ceux générés par l'introduction du capteur de mesure.
- évaluation des incertitudes liées aux performances / résolution des appareils de mesure et à la grandeur que l'on mesure (la température d'un liquide est-elle constante sur l'afficheur alors qu'elle n'est que la valeur moyenne de la température instantanée d'états du système aux vibrations des molécules).

Le développement d'une théorie intervient dans un deuxième temps et permet d'obtenir des informations sur un système modèle du système réel. Comme indiqué auparavant, la démarche de modélisation nécessite de nombreuses étapes d'identification des phénomènes, de leur traduction en équations et paramètres. Elle nécessite en particulier d'énoncer des hypothèses qui introduisent des approximations. La validation par confrontation des résultats de la théorie avec les résultats expérimentaux est indispensable. Les paramètres que l'on trouve dans les modèles théoriques (ex. les modèles thermodynamiques de coefficients d'activités) sont souvent qualifiés « d'empiriques » car ils nécessitent d'être identifiés à partir de données expérimentales. Dans ce cas, la portée théorique du modèle se trouve très diminuée car on teste alors la capacité d'équations mathématiques avec des paramètres empiriques à *reproduire* des données qui ont servi à l'identification des paramètres ! C'est le cas de presque tous les modèles thermodynamiques mais leur utilité pratique est immense car ils proposent une mise en forme mathématique de données expérimentales complexes et coûteuses à établir qui est utilisable au quotidien dans des simulateurs de procédés.

La troisième voie est le domaine de la simulation moléculaire entre expérimentation et théorie. Comme la théorie, elle effectue des simulations sur un système modèle du système réel. Comme l'expérimentation, elle est sujette à une incertitude de calcul parce que les propriétés calculées sont des moyennes statistiques sur un ensemble d'états du système modèle. L'échantillonnage doit être satisfaisant : par analogie avec la durée d'une mesure qui doit être supérieure au temps de réponse du capteur de mesure, la simulation doit générer un échantillon statistiquement représentatif des états du système modèle. Les différences avec les prédictions théoriques viennent du fait que la simulation moléculaire produit des résultats exacts (aux incertitudes de mesure numériques près) pour le système modèle employé, tandis que les prédictions théoriques résultent de calculs avec des équations établies à partir d'*hypothèses* faites sur les phénomènes du système modèle.

c Utilisation de la simulation moléculaire

L'utilité de la simulation moléculaire est double :

1. C'est un outil **d'obtention de données expérimentales numériques de qualité** qui, comme l'indique la figure 49, peuvent servir à
 - tester des théories. En supposant que la théorie et la simulation moléculaire reposent sur le même système modèle (ex. un fluide homogène sans effet de bord avec des interactions intra et intermoléculaires), la comparaison des résultats théoriques et de simulation moléculaire permet de valider les hypothèses employées pour développer les équations de la théorie. L'exemple n°1 sur la prédiction des équilibres liquide – vapeur par les modèles UNIQUAC et WILSON avec calcul direct des paramètres d'interactions se situe dans le cadre de cette utilisation.
 - tester des systèmes modèles. Aux incertitudes près, la comparaison des calculs de simulation moléculaire avec les données expérimentales permet de valider un système modèle (soit le modèle d'interaction énergétique soit la description de l'enceinte du

système). Remarque : la conclusion d'une telle comparaison peut aussi être que d'autres phénomènes non énergétiques sont limitants et influencent tellement les résultats que la simulation moléculaire est inadaptée. L'exemple n°2 sur la prédiction des équilibres liquide – vapeur des nitriles par simulation moléculaire dans l'ensemble de Gibbs se situe dans le cadre de cette utilisation.

2. C'est un outil d'étude à par entière : en qualité de technique d'expérimentation, elle permet de visualiser à l'échelle moléculaire des phénomènes et peut donc servir à **étudier des procédés et à développer ou à revisiter des théories, des modèles ou des paramètres de modèles**. Cet aspect peu répandu pour l'instant représente l'avenir de la simulation moléculaire et Génie des Procédés. Ainsi, la simulation moléculaire s'intègre dans la démarche multi-échelle du Génie des Procédés au même titre que d'autres outils d'étude empiriques ou numérique.

Deux indices confortent le formidable potentiel des outils de simulation moléculaire en Génie des Procédés :

- depuis mars 2001, le prestigieux *Journal of Chemical Engineering Data* accepte les articles contenant des résultats uniquement obtenus à partir de simulation numériques. Les données physico-chimiques sont indispensables à toutes les étapes de la vie d'un procédé, de la faisabilité, conception, dimensionnement à la construction, opération et démantèlement du procédé. Avoir la maîtrise des données est le point central de toute étude de procédés.
- comme l'indiquent des auteurs réputés ; De Pablo J.J. et Escobedo F.A., 'Molecular Simulations in Chemical Engineering: Present and Future, *AIChE Journal*, 48 (12), 2716-2721, 2002 ; il n'y a pas de limitations 'techniques' à l'utilisation de la simulation moléculaire. Les problèmes de taille, d'échantillonnage, de qualité des modèles d'interaction énergétiques se résorbent de plus en plus grâce à l'amélioration de la puissance des ordinateurs, à l'invention de méthodes de Monte Carlo 'intelligentes' et à la combinaison de modèles quantiques mécanique moléculaire. En outre les limites 'physiques' (taille trop petite, température, pression) n'existent pas contrairement à ce qui se passe pour l'expérimentation vraie.

d Dates clés

- 1872 : théorie de Boltzmann sur les gaz. Introduction du facteur statistique fonction de l'énergie $\exp(-\Delta E/k_B T)$. Avec Gibbs entre autres, énoncé des principes de la thermodynamique statistique.
- 1903 : théorie atomique de Bohr, prémices de la théorie quantique.
- 1926 : équation de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$. Essor de la théorie quantique qui postule une dégénérescence / multiplicité des états de tout système.
- 1950 : 1er ordinateur « public »
- 1953 : Monte Carlo (MC) : technique d'échantillonnage aléatoire des états du système bien adaptée pour l'étude de systèmes statiques monophasiques homogènes.
- 1956 : Dynamique moléculaire (MD) technique d'échantillonnage des états du système soumis à gradient de vitesse initiale par résolution de l'équation de Newton

Et pour ce qui concerne la prédiction des propriétés d'équilibre entre phase,

- 1988 : Gibbs Ensemble Monte Carlo (GEMC) : méthode de calcul direct des équilibres entre phase par simulation moléculaire
- 1995 : Histogram reweighting : technique d'échantillonnage multiple et simultanée du système permettant d'obtenir plusieurs valeurs des grandeurs $f(T,P)$ à la fois.

2 - Verrous scientifiques de la simulation moléculaire en Génie des Procédés.

Le challenge de l'utilisation de la simulation moléculaire en Génie des Procédés réside principalement dans la difficulté à faire le lien entre les propriétés macroscopiques et leur description ou celle de paramètres mésoscopiques significatifs à l'échelle moléculaire. Comme d'autres outils, la simulation moléculaire s'intègre dans la démarche multi-échelle du Génie des Procédés. La relation micro – macro peut être simple : en distillation la connaissance des données d'équilibre liquide – vapeur permet d'aller très loin dans l'étude et la conception du procédé. En mise en forme des solides, c'est plus complexe : les propriétés d'un comprimé (compactibilité, friabilité, dissolution) sont liés à la cohésion des granulés, à la solubilité des substrats. Les modèles actuels intègrent ces notions sous forme de paramètres fourre-tout tels que les paramètres de solubilité. En regardant de plus près ces concepts anciens mais très utiles, on peut identifier des contributions essentiellement énergétiques (répulsion – attraction de Van der Waals, forces coulombiennes, ...), justement le domaine d'application de la simulation moléculaire. Mais constat optimiste ne doit pas faire sous estimer l'importance des paramètres opératoires sur la taille des granulats, l'épaisseur et l'homogénéité des couches de substrats. Dans ces conditions, l'identification des phénomènes limitants est une priorité avant de se lancer dans la simulation moléculaire.

Un frein est la taille des systèmes moléculaires que l'on peut modéliser même si des artifices tels que les conditions périodiques des systèmes modélisés et la puissance croissante des ordinateurs atténuent ces restrictions. Quelques milliers de particules au plus qui, répliqués périodiquement, reproduisent une phase homogène avec ou sans interface.

Cependant, un des atouts de la simulation moléculaire est que ses bases théoriques issues de la thermodynamique statistique permettent de simuler, sans autres hypothèses contrairement à une théorie, directement, des états du système modèle et apportent un surcroît de connaissance qui peut conduire à devoir reconsidérer la formulation et les paramètres des modèles macroscopiques employés jusqu'alors.

Trois verrous scientifiques sont identifiables en simulation moléculaire :

- (i) la modélisation détaillée des interactions notamment entre composés polaires, éventuellement des électrolytes ; pour dépasser les modèles moléculaires actuels qui s'appliquent aux corps peu polarisés comme les hydrocarbures linéaires et suppléer les modèles thermodynamiques macroscopiques non extrapolables et trop peu universels.
- (ii) l'élaboration d'une méthodologie de calcul théorique permettant le calcul direct des propriétés qui intéressent le Génie des Procédés. En effet, les méthodes de simulation moléculaires actuelles permettent d'obtenir des propriétés d'ensemble (courbe d'équilibre liquide – vapeur) mais c'est presque toujours un point particulier (azéotrope, température de rosée, coordonnées critiques) qui manque en Génie des Procédés.
- (iii) L'intégration des mécanismes moléculaires dans des modèles applicables pour l'étude de systèmes macroscopiques et de leurs propriétés.

a La modélisation des interactions

Le challenge posé par la modélisation des interactions est tout à fait à la portée des connaissances et des compétences actuelles pour les petites molécules, électrolytes compris. Les macromolécules (polymères ou protéines) posent plus de difficultés par leur taille.

La modélisation des interactions réfère au système modèle du système réel sur lequel sont effectuées les simulations numériques. Le système modèle est défini par :

- une enceinte qui entoure le système modèle.

- un champ de force ou champ de potentiel qui décrit les interactions énergétiques entre les éléments du système modèle et permet de calculer l'énergie du système.

Pour le calcul des propriétés d'une phase stationnaire, l'enceinte devra être représentative d'un élément homogène de la phase réelle, sans frontières. Pour l'étude d'une interaction avec une interface, l'enceinte devra comporter à sa frontière ou en son sein l'interface. Des effets de bords sont à prévoir et pour les atténuer il est nécessaire d'augmenter la taille du système modèle.

En général l'enceinte est un parallélépipède mais d'autres configurations ont été testées (octaèdre). Sa taille se mesure en multiples de la taille caractéristique des particules placées dans la boîte : quelques nanomètres dans le cas de molécules, quelques micromètres si la simulation est faite sur des macromolécules modélisées par des ovoïdes.

L'élaboration d'un champ de force nécessite une coopération étroite avec des chimistes et physiciens théoriciens. En effet, les modèles développés peuvent être de natures très différentes :

- modèles quantiques
- modèles de mécanique moléculaire

Les premiers utilisés en modélisation statique et naturellement en mécanique quantique numérique calculent les propriétés nucléaires et électroniques du système et par conséquent l'énergie vraie du système (ex. l'énergie de ionisation) mesurable physiquement. Les seconds sont utilisés en simulation moléculaires calculent des propriétés intensives (T,P) et extensives parmi lesquelles l'énergie interne du système qui n'est pas mesurable directement par l'expérience mais permet de calculer des propriétés thermodynamiques en utilisant les lois de la thermodynamiques. Par contre, des grandeurs reliées à des différences d'énergie interne (ex. enthalpie de vaporisation) sont mesurables physiquement.

Les modèles de mécanique moléculaires sont les plus employés et sont basés sur une description mécanistique des liaisons intermoléculaires sous forme de ressorts et intramoléculaires sous formes de potentiels d'interactions (Van der Waals, Coulomb). Plus globalisant que les modèles quantiques applicables à quelques dizaines d'atomes au mieux, ils permettent des calculs sur des systèmes de plus grande taille (plusieurs centaines de particules) qui sont capables de modéliser des systèmes réels de façon satisfaisante. Les modèles de mécanique moléculaire comportent cependant encore des paramètres empiriques qui doivent être confrontés à des données expérimentales et aussi des paramètres physiques évalués à partir de calcul par des méthodes de mécanique quantique. Cependant, cet empirisme est atténué par la signification physique que l'on peut donner aux paramètres. En outre, les champs de force ont démontré une généricité étonnante : ils sont valables dans un très large domaine de température et de pression, extrapolables, utilisables pour un grand nombre de propriétés et peuvent concerner toutes les molécules complexes (isomères, électrolytes) ; ... des atouts que l'on doit certainement aux bases théoriques solides de la modélisation moléculaire et qui sont moins solides dans la plupart des modèles macroscopiques existants. Actuellement, de nombreuses équipes de par le monde sont impliquées dans cette démarche de modélisation des interactions qui se structure par l'intermédiaire d'un concours pluriannuel (le premier a eu lieu en 2002) proposant aux différentes équipes des benchmark pour évaluer les différents modèles. De plus la collaboration avec les chimistes et physiciens théoriciens permet aussi d'étudier comment calculer a priori les quelques paramètres empiriques restants et ainsi renforcer les bases théoriques de l'approche par simulation moléculaire. Cette démarche est appliquée dans l'exemple n°2 issu de la thèse de Mohammed HADJKALI sur le développement d'un potentiel générique pour la prédiction des propriétés d'équilibre liquide – vapeur des nitriles.

b Une méthodologie de calcul théorique

Le deuxième verrou nécessite une implication plus forte du Génie des Procédés qui peut orienter les recherches vers la prédiction de propriétés particulières plutôt que globales : l'azéotrope, les

coordonnées critiques, la température (pression) de rosée et la température (pression) de bulle plutôt que la courbe d'équilibre liquide – vapeur tracée point par point. Les exemples ne manquent pas.

La participation des chimistes et physiciens théoriciens est importante afin de valider les outils de simulation et de les développer en accord avec le formalisme théorique de la mécanique quantique et de la thermodynamique statistique. Cette démarche est actuellement appliquée dans la thèse de Mohammed HADJKALI pour développer une méthode de calcul direct des azéotropes dans l'ensemble statistique grand canonique μVT .

Avec ce deuxième verrou, le Génie des Procédés trouve une nouvelle utilisation des outils de simulation moléculaire : non seulement ils permettent d'obtenir des valeurs particulières mais permettent aussi d'étudier les systèmes dans des configurations associées à ces valeurs. Par cela, ils deviennent des outils de découverte au même titre que les outils d'expérimentation.

c Une démarche multi-échelle

Mais la portée scientifique de la simulation moléculaire doit dépasser l'obtention de données physico-chimiques. En qualité de technique d'expérimentation, elle permet de visualiser à l'échelle moléculaire des phénomènes physico-chimiques et peut donc servir à développer ou à revisiter des théories, des modèles ou des paramètres de modèles. Il se produit en thermodynamique statistique une tendance semblable à celle observée en mécanique des fluides où les solutions analytiques laissent de plus en plus la place à des solutions numériques obtenues avec des outils capables de simuler des systèmes plus complexes. En effet, l'étude de systèmes toujours plus réalistes et complexes se fera par des outils numériques comme ceux de la simulation moléculaire.

La figure 50 présente les interactions complémentaires du Génie des Procédés et de la Modélisation moléculaire.

Le chevauchement des disciplines est appelé à se renforcer : sous une incitation de plus en plus forte

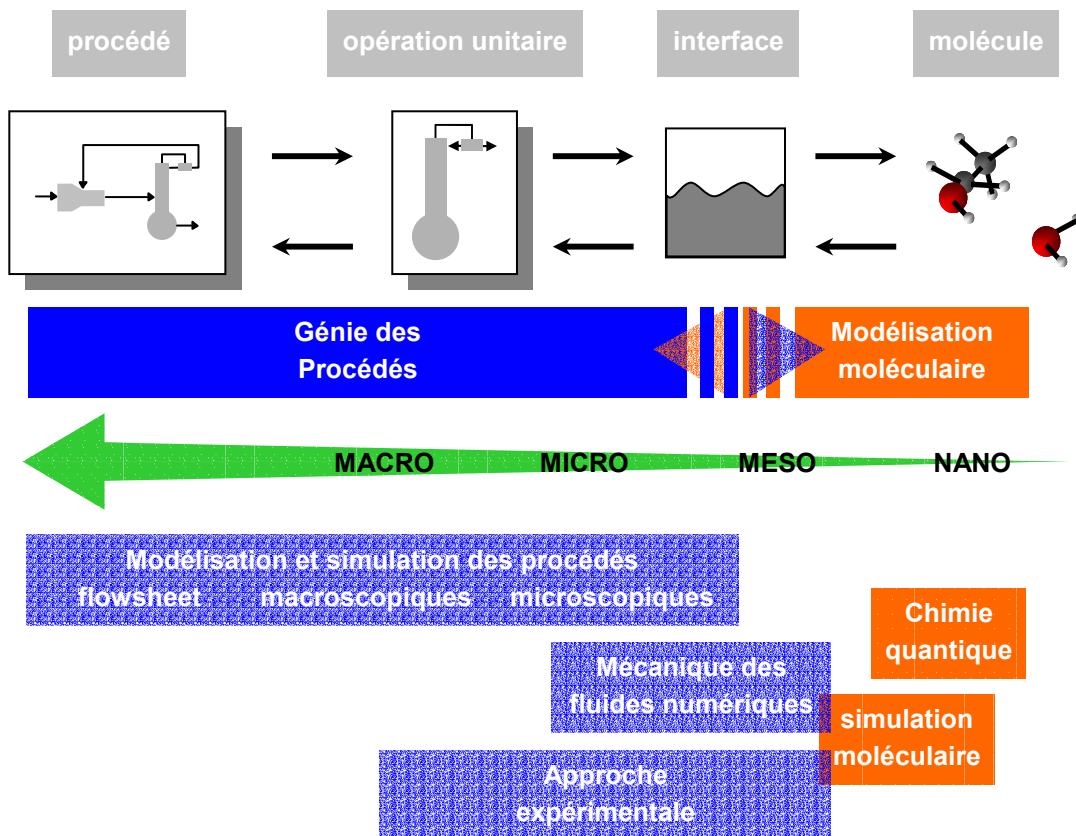


Figure 50. Interactions de la modélisation moléculaire et du Génie des Procédés.

de contrôler les propriétés d'usage des produits finaux, le Génie des Procédés cherche à accroître sa connaissance des phénomènes fondamentaux jusqu'à des échelles de plus en plus fines. Pour cela, il a à sa disposition des techniques expérimentales ou des techniques numériques (ex. mécanique des fluides numériques, modèles 'Rate Based' microscopiques) qui restent cependant limitées à des échelles mésoscopiques et ne représentent pas bien les phénomènes énergétiques. C'est justement l'objet des outils de modélisation moléculaire. Ceux-ci progressent chaque jour vers la simulation de systèmes toujours plus réalistes et complexes.

Les modèles de procédés sont par essence des modèles de connaissance qui essaient de modéliser les phénomènes physico-chimiques qui interviennent dans les procédés. Dans la plupart des domaines, il faut nécessairement concevoir une démarche multi-échelle macro – méso , méso – micro , micro – moléculaire capable de descendre jusqu'à la molécule si nécessaire et faire intervenir des modèles moins rigoureux qu'en simulation moléculaire mais plus familiers pour le Génie des Procédés. La difficile démarche consiste à identifier au fur et à mesure que l'on descend dans les échelles de taille et de temps les paramètres des modèles qui peuvent être calculés à l'échelle inférieure plutôt qu'identifiés empiriquement. Ainsi, on espère renforcer les bases théoriques des modèles et accroître leur capacité de prédiction, d'extrapolation.

Cette démarche encore balbutiante est appliquée dans la thèse de Mohammed BENALI sur l'approche thermodynamique pour la prédiction des propriétés d'usage des produits pulvérulents lors des étapes d'enrobage et/ou de granulation (thèse démarrée en septembre 2003 ; action qui a reçu le soutien d'une ATIP SPI en 2002).

3 - Notions de thermodynamique statistique

Source bibliographique suggérée :

D.A. Mc Quarry, *Statistical Mechanics*, Harper and Collins Publishers, New York, Etats-Unis, 1976. [toute la mécanique statistique]

M.P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Publications, New York, Royaume-Uni, 1987. [la bible de la simulation moléculaire par ordinateur, nouvelle édition en 2000].

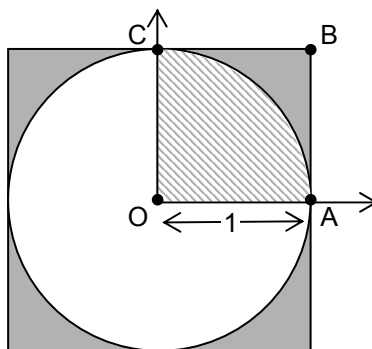
D. Frenkel, B. Smit , *Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications*, Academic Press, San Diego, 1996 ; [un autre classique, nouvelle édition en 2002].

a Objectif et exemple

La thermodynamique classique et la thermodynamique statistique s'intéressent aux même problèmes mais différent dans la façon dont elles les abordent : la thermodynamique fournit des relations générales sans aucune considération de la constitution intrinsèque de la matière tandis que la thermodynamique statistique suppose l'existence d'atomes, de molécules, de particules, pour calculer et interpréter des grandeurs thermodynamiques du point de vue moléculaire.

L'objectif de la thermodynamique statistique est de décrire le comportement d'un système macroscopique en terme de grandeurs microscopiques. Ses principes fondamentaux ont été énoncés au XIX^{ème} siècle mais depuis l'arrivée des ordinateurs et de techniques d'échantillonnage statistique comme la dynamique moléculaire et la méthode de Monte Carlo, elle a connu un nouvel essor pour modéliser numériquement des systèmes de plus en plus complexes. Les premières applications numériques ont été réalisées sur des systèmes modèles de sphères dures, puis de particules de Lennard Jones et progressivement de molécules réelles.

Un exemple tiré du livre d'Allen et Tildesley et montrant comment il est possible de calculer une propriété à partir d'un échantillonnage statistique de configurations d'un système est celui du calcul de la valeur du nombre π . Considérons sur la figure 51 un cercle inscrit dans un carré et de rayon de



$$\pi / 4 = (\text{aire OCA}) / (\text{aire OABC}) = N_{\text{réussi}} / N_{\text{tenté}}$$

Figure 51. Détermination statistique du nombre π .

longueur arbitraire égale à 1. Se plaçant au centre O, tirons aléatoirement deux nombres correspondant aux coordonnées x et y d'un point. Si la norme $\sqrt{x^2 + y^2}$ est inférieure ou égale à 1, le point est situé dans le cercle (partie hachurée) et on considère la tentative réussie sinon, il est hors du cercle et dans le carré et on considère la tentative comme ratée. En répétant suffisamment de fois ce tirage aléatoire de deux nombres, on peut calculer la valeur de $\pi/4$ comme le rapport du nombre de tentatives réussies sur le nombre totale de tentatives. La précision obtenue du nombre π dépend du nombre de tentatives. Plus il est élevé, meilleure sera la précision. Par ailleurs, la mécanique statistique permet également d'estimer l'incertitude de la valeur calculée. L'incertitude diminuera inversement au nombre de tentatives. Ainsi, pour 10^7 tentatives, on obtient 3,14173, précis à la quatrième décimale. Pour l'histoire, Lazarini, un italien reproduisit la même expérience en 1901 en lançant 3407 fois une aiguille autour de lui et en déduit la valeur de π égale à 3,1415929 ... une précision remarquablement chanceuse vu le faible nombre de tentatives !

Un autre exemple qui a servi à développer les principes de thermodynamique statistique est celui du comportement des gaz pour lesquels il est expérimentalement inenvisageable et peu intéressant de connaître exactement les configurations (positions et moments cinétiques des particules) du gaz. Pourtant, les principales propriétés des gaz sont des moyennes sur l'ensemble des configurations : la température est liée à l'énergie moyenne des particules gazeuses ; la pression est liée au changement moyen du moment cinétique des particules lors de collisions. Comme on le verra, chaque configuration existe avec une probabilité sujette à une distribution de probabilité.

Une autre notion que celle de la distribution de probabilité des configurations d'un système est importante : il s'agit de la multiplicité / dégénérescence des niveaux d'énergie d'un système.

Ainsi, en mécanique quantique, la description complète d'un système se fait par sa fonction d'onde Ψ qui satisfait l'équation de Schrödinger :

$$H \cdot \psi = E \cdot \psi \quad [53]$$

où H est l'Hamiltonien, un opérateur mathématique décrivant les interactions du système et E est l'énergie totale du système.

Du fait de la dégénérescence des niveaux d'énergie, la fonction d'onde Ψ est une combinaison de fonctions d'onde associées à une infinité d'états des noyaux et des électrons. Certes, les états les plus probables appelés fondamentaux sont les plus bas en énergie mais il existe une probabilité non nulle d'existence d'autres états, dits excités. Des applications pratiques comme la microscopie à effet tunnel ou les transistors quantiques exploitent ces concepts.

Un autre exemple est celui de la conservation de l'énergie mécanique qui est la somme d'une énergie cinétique et d'une énergie potentielle. Pour une même énergie mécanique, il existe une infinité de

couple énergie cinétique et énergie potentielle. Un exemple pratique est celui d'un gaz évoqué auparavant.

b Ensembles statistiques et moyennes

La simulation moléculaire par ordinateur a pour but de générer à l'échelle moléculaire des configurations (positions atomiques, moments décrits par la grandeur) du système modèle, modèle du système réel et décrit par un modèle d'interactions énergétique.

Expérimentalement, la mesure de la température au moyen d'un thermomètre paraît constante. Pourtant à l'échelle moléculaire, dès l'instant où la température est supérieure à 0 K, les particules atomiques s'agitent et de leurs vibrations et collisions résulte une température positive. Ces fluctuations se produisant avec une période (ex. 10^{-8} s) très inférieure à la période d'échantillonnage du capteur expérimental (ex. 10^{-3} s), la température lue 'paraît' constante alors que la mesure expérimentale n'est qu'une moyenne temporelle sur un échantillon des multiples configurations que peut prendre le système (figure 52) calculé avec l'équation 54 :



Echantillonnage de la mesure (10^{-3} s) \gg fluctuations (10^{-8} s)

Figure 52. Mesure d'une grandeur moyenne et valeur instantanée

$$X_{\text{observable}} = \overline{X(\Gamma(t))}_{\text{temps}} = \lim_{t_{\text{obs}} \rightarrow \infty} \frac{1}{t_{\text{obs}}} \int_0^{t_{\text{obs}}} X(\Gamma(t)) dt \quad [54]$$

En théorie, cette équation précise qu'il suffit de connaître l'échantillon des configurations du système $\Gamma(t)$ pour calculer la valeur macroscopique de la propriété X . Seulement, c'est impossible en pratique car le nombre de particules ($6,023 \cdot 10^{23}$ pour une mole) et donc de positions et de moments est très élevé. D'où le développement de la mécanique statistique pour résoudre ce problème statistiquement. L'objectif de la mécanique statistique est de convertir les informations moléculaires en termes de grandeurs macroscopiques. Le **postulat n°1** de la thermodynamique statistique est que

« la valeur de n'importe quelle grandeur macroscopique est égale à sa valeur moyenne sur un échantillon de configuration du système modélisé ».

$$\overline{X(\Gamma(t))}_{\text{temps}} = \langle X \rangle_{\text{ensemble}} = \frac{1}{\tau_{\text{obs}}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\text{obs}}} X(\Gamma(\tau)) \quad \text{postulat n°1} \quad [55]$$

où τ_{obs} est un indice courant sur un échantillon de configurations du système. La notation $\langle \rangle_{\text{ensemble}}$ fait référence à un ensemble statistique. Par définition il s'agit d'un nombre important de systèmes/sous ensembles ayant les mêmes propriétés macroscopiques (mais des niveaux d'énergie différents !). Si on considère un système macroscopique, on peut spécifier parfaitement son état thermodynamique à partir d'un certain nombre de paramètres, par exemple N le nombre de mole, P la pression et T la température. De ces grandeurs, on peut ensuite en dériver un grand nombre d'autres (densité, potentiel chimique, capacité calorifique, coefficient de diffusion, de viscosité, ...) au travers d'équations d'état et d'autres relations thermodynamiques.

Quatre des ensembles statistiques les plus classiques ont été nommés :

- L'ensemble NVE (« microcanonique »),
- L'ensemble NVT (« canonique »),
- L'ensemble NPT (« isobare - isotherme »),

- L'ensemble μ, V, T (« grand canonique »)

Tout système étudié en mécanique statistique doit l'être dans un ensemble statistique afin d'appliquer le postulat n°1. Les notations NVE, NVT, NPT, μ PT signifient que respectivement, le nombre de moles N + le volume V + l'énergie E ; le nombre de moles N + le volume V + la température T ; le nombre de moles N + la pression P + la température T ; le potentiel chimique μ + la pression P + la température T ; sont constants pour chacune des configurations du système.

L'ensemble microcanonique NVE est l'ensemble 'historique' de la mécanique statistique. Mais ce sont plutôt les ensembles NVT et NPT qui présentent un intérêt pratique du fait de leur analogie avec les systèmes expérimentaux dans lesquels NVT ou NPT sont constants.

Dans le système NVE, si N et V restent effectivement constants, l'énergie est dégénérée du point de vue quantique avec une dégénérescence $\Omega(E)$ parce qu'elle est forcément une des énergies de parmi celles des configurations qui, dépendant des positions et moments $\Gamma(t)$ sont aussi dégénérées du point de vue quantique. Bien qu'identique du point de vue thermodynamique NVE, chaque configuration n'est pas nécessairement identique au niveau moléculaire.

L'égalité 54 est vraie pour temps infini mais dans la pratique, il suffit que la période d'échantillonnage du capteur soit grande par rapport au phénomène instantané. Dans l'exemple de mesure de la température sur la figure 52, la moyenne est faite sur 10^5 configurations.

De la même façon, on considèrera que les postulats de la thermodynamique statistique s'appliquent lors de simulations dans un ensemble statistique de systèmes de quelques milliers de particules répliqués par des conditions périodiques et que les moyennes seront faites sur quelques millions de configurations. La taille et la qualité de l'échantillonnage sont souvent les talons d'Achille des simulations moléculaires.

c Densité de probabilité

Dans l'équation 55, la moyenne est effectuée en donnant le même poids ; la même probabilité d'existence ; à chacune des configurations. C'est le **deuxième postulat** de la mécanique statistique :

« Tous les états quantiques accessibles et distincts d'un système fermé d'énergie fixée (NVE, microcanonique) sont équiprobables ».

Alors l'équation 55 se réécrit :

$$\overline{X(\Gamma(t))}_{\text{temps}} = \langle X \rangle_{\text{ensemble}} = \sum_{\Gamma(\tau)} (X(\Gamma(\tau)) \cdot \rho_{\text{ensemble}}(\Gamma(\tau))) \quad \text{postulat n}^\circ 2 \quad [56]$$

où $\rho_{\text{ensemble}}(\Gamma)$ est la densité de probabilité, c'est-à-dire la probabilité de trouver une configuration avec des positions et moments $\Gamma(\tau)$.

Il est d'usage d'introduire deux concepts, la fonction de pondération $w_{\text{ensemble}}(\Gamma)$ et la fonction de partition Q_{ensemble} qui sont reliés à $\rho_{\text{ensemble}}(\Gamma)$ par :

$$\rho_{\text{ensemble}}(\Gamma(\tau)) = \frac{w_{\text{ensemble}}(\Gamma(\tau))}{Q_{\text{ensemble}}} \quad [57]$$

La fonction de partition Q_{ensemble} est la 'somme sur tous les états' agit comme un facteur de normalisation pour w_{ensemble} qui est une forme non normalisée de ρ_{ensemble} :

$$Q_{\text{ensemble}} = \sum_{\Gamma} w_{\text{ensemble}}(\Gamma(\tau)) \quad [58]$$

De même, on introduit le potentiel thermodynamique Ψ_{ensemble} :

$$\Psi_{\text{ensemble}}(\Gamma(\tau)) = -\ln Q_{\text{ensemble}} \quad [59]$$

Quelques formules dues à Boltzmann sont célèbres :

Dans l'ensemble NVE, le potentiel thermodynamique est l'opposé de l'entropie sur k_B , la constante de Boltzmann :

$$\frac{-S}{k_B} = -\ln \Omega_{NVE} \quad [60]$$

Dans l'ensemble NVT, la densité de probabilité d'une configuration donnée est calculée par la formule de Boltzmann et reliée à l'énergie E de la configuration :

$$P_{NVT} = \frac{\exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right)}{Q_{NVT}} \quad [61]$$

Le tableau 20 résume quelques formules reliant les grandeurs thermodynamiques macroscopiques à la fonction de partition dans l'ensemble canonique NVT et les potentiels thermodynamiques dans les quatre ensembles usuels.

A ce stade, deux remarques interviennent :

1. Il suffirait de pouvoir calculer la fonction de partition pour pouvoir calculer toutes les grandeurs thermodynamiques,
2. il suffirait de disposer d'un modèle pour évaluer l'énergie de chaque configuration pour pouvoir

grandeur thermodynamique macroscopique	microcanonique e $\Omega(N,V,E)$	canonique $Q(N,V,T)$	grand canonique $\Xi(\mu,V,T)$	isotherme isobare $\Delta(N,P,T)$
E (=U)		$k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V}$		
S	$-k_B \ln \Omega$	$k_B \ln Q + k_B T \cdot \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V}$		
PV		$\frac{k_B T}{V} \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{N,T}$	$-k_B \ln \Xi$	
H		$k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V} + \frac{k_B T}{V} \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{N,T}$		
A		$-k_B \ln Q$		
G		$-k_B T \left(\ln Q - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{N,T} \right)$		$-k_B \ln \Delta$
μ		$-k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N}\right)_{V,T}$		
dérivée du potentiel thermodynamique	$TdS = dE + pdV - \mu dN$	$dA = -SdT - pdV + \mu dN$	$d(PV) = SdT + Nd\mu + PdV$	$dG = -SdT + VdP + \mu dN$

Tableau 20. Potentiels thermodynamiques et relations entre la fonction de partition et quelques grandeurs thermodynamiques macroscopiques.

calculer la fonction de partition.

La prochaine section 4 page 139 décrit deux techniques usuelles pour évaluer « imparfaitement » la fonction de partition au travers de la génération d'un nombre statistiquement représentatif de configurations. Et la section 5 suivante décrit des modèles d'interactions énergétiques basés sur une description mécanistique des particules et de leur interaction.

d Moyenne, fluctuations et fonctions de corrélation

L'équation 55 donne la formule usuelle pour calculer une grandeur moyenne sur un ensemble de τ_{total} configurations :

$$\langle X \rangle_{\text{ensemble}} = \frac{1}{\tau_{\text{total}}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\text{total}}} X(\tau) \quad \text{moyenne} \quad [62]$$

Un grand nombre d'autres grandeurs peuvent être calculées à partir de la variance qui exprime les fluctuations autour de la valeur moyenne :

$$\sigma_X^2 = \frac{1}{\tau_{\text{total}}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\text{total}}} \left(X(\tau) - \langle X \rangle_{\text{ensemble}} \right)^2 = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 \quad \text{variance} \quad [63]$$

Les fluctuations dépendent de l'ensemble dans lequel elles sont calculées. En effet, la fluctuation de l'énergie n'a pas de sens dans un ensemble NVE. Ainsi, la capacité calorifique C_V est liée à σ_E dans l'ensemble NVT ; la compressibilité isotherme κ est liée à σ_N dans l'ensemble μVT et à σ_V dans l'ensemble NPT. On peut aussi calculer des fonctions structurales comme la fonction de distribution $g(r)$ indicatrice de la structure du système et liée à la probabilité de trouver une paire d'atome séparé par une distance r .

Les coefficients de corrélations permettent d'accéder à des grandeurs décrivant l'état dynamique du système. Pour une propriété X (ex. la vitesse), la forme non normalisée du coefficient de corrélation est la suivante :

$$\text{correl}_{XX}(\tau) = \langle X(\tau) \cdot X(\tau_0) \rangle = \frac{1}{\tau_{\text{total}}} \sum_{\tau_0=1}^{\tau_{\text{total}}} X(\tau_0) \cdot X(\tau_0 + \tau) \quad \text{corrélation} \quad [64]$$

L'intégration des coefficients de corrélations non normalisés permet de calculer directement les coefficients de transfert macroscopique (coefficient de diffusion, viscosité conductivité thermique). Leur transformée de Fourier peuvent être comparé à des spectres expérimentaux. La deuxième égalité de l'équation 64 illustre comment on calcule en pratique le coefficient de corrélation pour un ensemble de τ_{total} configurations. Les formules sont détaillées dans les livres cités en tête de cette section 3.

e Erreur statistique

La simulation moléculaire est une expérience numérique. Par conséquent, les résultats sont sujets à des erreurs systématiques et statistiques. Les erreurs systématiques doivent être évaluées puis éliminées. Elles ont pour causes des effets de taille, une mauvaise génération aléatoire, un mauvais équilibrage (voir plus loin). Les erreurs statistiques interviennent puisqu'une majorité des propriétés calculées sont des moyennes sur le nombre de configuration certes important mais fini.

Dans l'hypothèse où une grandeur suit une loi de Gauss, l'erreur statistique associé à la valeur moyenne (le moment d'ordre un) est le moment d'ordre deux : la variance (équation 63).

Cependant, l'échantillonnage grand mais fini des configurations induit une corrélation entre les τ_{total} configurations stockées qui persiste pendant un certain nombre de configurations successives. Une

façon de tenir compte de ce problème est d'introduire un facteur d'inefficacité statistique s qui évalue le nombre de configurations successives qui sont corrélées. Pour cela, on découpe les τ_{total} configurations en n_b blocs de τ_b configurations : $\tau_{total} = n_b \cdot \tau_b$.

On calcule sur l'ensemble des τ_{total} configurations la moyenne de la propriété $\langle X \rangle_{total}$ (équation 62) et sa variance $\sigma^2(X)_{total}$ (équation 63). Sur chaque bloc sont calculées la moyenne de la propriété $\langle X \rangle_b$ et sa variance $\sigma^2(X)_b$. En sélectionnant plusieurs valeurs de τ_b de plus en plus grandes, on peut calculer l'inefficacité statistique s :

$$s = \lim_{\tau_b \rightarrow \infty} \frac{\tau_b \cdot \sigma^2(\langle X \rangle_b)}{\sigma^2(X)_{total}} \quad [65]$$

Alors, l'erreur statistique $\sigma^2(\langle X \rangle_{total})$ associée à la moyenne $\langle X \rangle_{total}$ sur l'ensemble des τ_{total} configurations est calculée :

$$\sigma(\langle X \rangle_{total}) = \sqrt{\frac{s}{\tau_{total}}} \cdot \sigma(X)_{total} \quad [66]$$

4 - Techniques numériques de mise en œuvre de la thermodynamique statistique

La génération d'un échantillon statistiquement représentatif de configurations du système modèle se fait au moyen de deux techniques classiques, la dynamique moléculaire et la méthode de Monte Carlo. Elles se déclinent en de multiples sous méthodes (Monte Carlo 'intelligent' ou biaisé, ...) mais obéissent aux principes suivants résumés sur la figure 53 :

- La dynamique moléculaire intègre l'équation de mouvement en pas de temps δt à partir d'une configuration initiale dont sont connues les positions et les vitesses des particules. Ainsi, elle génère une trajectoire, un dessin animé des particules. Il est possible de remonter de la $n^{ième}$ configuration à la configuration initiale en intégrant en sens inverse l'équation de mouvement.
- La méthode de Monte Carlo génère aléatoirement les configurations. La $n^{ième}$ configuration est liée à la précédente. Mais il est impossible de remonter à la configuration initiale.

Les deux méthodes diffèrent aussi dans leurs applications : la méthode de Monte Carlo est adaptée pour l'étude des phénomènes statiques (équilibre, interface statique) tandis que la dynamique

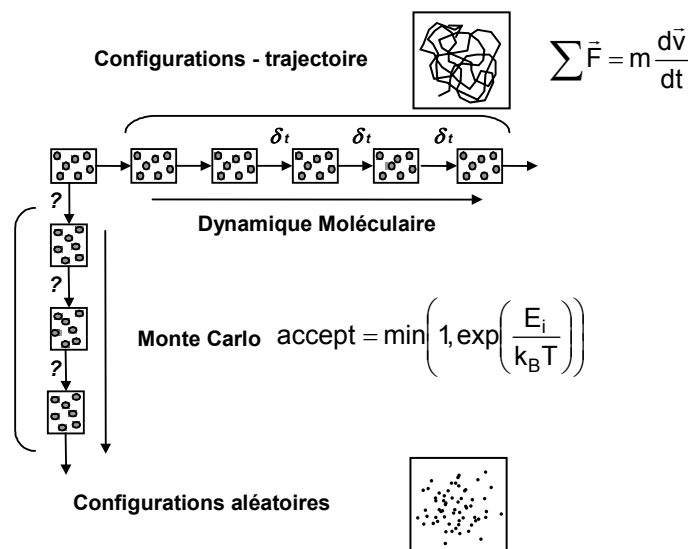


Figure 53. Schéma de principe de la dynamique moléculaire et de la méthode de Monte Carlo

moléculaire est adaptée à l'étude des phénomènes dynamiques. Ainsi, s'il est facile de simuler un équilibre liquide – vapeur avec des méthodes de Monte Carlo, il serait extrêmement difficile de le simuler en dynamique moléculaire : le temps de simulation nécessaire risque fort de dépasser les capacités actuelles et les effets de bord au voisinage de l'interface nécessiterait une boîte de taille importante pour les atténuer.

a Dynamique Moléculaire

Un programme de dynamique moléculaire est simple à concevoir. Il est constitué d'étapes :

- Initialisation des vitesses des particules
- Faire tant que le temps est inférieur à t_{\max} :
 - Calculer les forces sur chaque particule
 - Intégrer l'équation de mouvement
 - $t = t + \delta t$
 - Enregistrer la nouvelle configuration
- Fin

L'initialisation des vitesses des particules du système sera discutée en fin de section sur le calcul de l'énergie d'interaction.

i. Equation de mouvement

La dynamique moléculaire est une technique utilisée pour résoudre l'équation classique de mouvement de Newton pour un système de N particules soumises à un champ de potentiel. Pour une particule de masse m_i se déplaçant avec une vitesse v_i et soumise à des forces F_i , l'équation simplifiée s'écrit :

$$\sum \vec{F}_i = m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} \quad [67]$$

Les forces F_i agissant sur la particule de masse m_i sont égales à la dérivée du potentiel $V(r)$ agissant sur la particule. Dans la direction x :

$$F_x(r) = -\frac{\partial V(r)}{\partial x} = -\left(\frac{x}{r}\right) \frac{dV(r)}{dr} \quad [68]$$

Ainsi, soumise à un potentiel de Lennard Jones de type 12-6 de la forme :

$$V_{\text{vdw}} = 4\varepsilon \cdot \left(\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right), \text{ la force sera égale à } F_{x,\text{vdw}} = \frac{48 \cdot \varepsilon \cdot x}{r^2} \cdot \left(\frac{1}{\sigma} \cdot \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \frac{1}{2\sigma} \cdot \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right)$$

ii. Intégration de l'équation de mouvement

L'intégration du système d'équations différentielles est réalisée principalement par des algorithmes dérivés de celui de Verlet plutôt que par des algorithmes de type Gear correcteur-prédicteur que l'on rencontre habituellement pour résoudre les équations différentielles dans les problèmes de Génie des Procédés.

L'algorithme de Verlet est très simple. Pour calculer les nouvelles positions des particules $r(t)$:

$$r(t + \delta t) = r(t) + \frac{dr(t)}{dt} \cdot \delta t + \frac{d^2r(t)}{dt^2} \cdot \frac{\delta t^2}{2!} + \frac{d^3r(t)}{dt^3} \cdot \frac{\delta t^3}{3!} + O(\delta t^4) \quad [69]$$

$$r(t - \delta t) = r(t) - \frac{dr(t)}{dt} \cdot \delta t + \frac{d^2r(t)}{dt^2} \cdot \frac{\delta t^2}{2!} - \frac{d^3r(t)}{dt^3} \cdot \frac{\delta t^3}{3!} + O(\delta t^4) \quad [70]$$

En sommant ces deux relations, on élimine les vitesses $\frac{dr(t)}{dt}$ et on obtient :

$$r(t + \delta t) = 2r(t) - r(t - \delta t) + \frac{F(t)}{m} \cdot \frac{\delta t^2}{2!} + O(\delta t^4) \quad [71]$$

Dans laquelle l'équation de mouvement permet de remplacer la dérivée seconde de $r(t)$ par les forces. Les vitesses sont alors calculées après $r(t)$ en soustrayant les équations 69 et 70 :

$$v(t) = \frac{dr(t)}{dt} = \frac{r(t + \delta t) - r(t - \delta t)}{2\delta t} + O(\delta t^2) \quad [72]$$

Cet algorithme présente plusieurs caractéristiques intéressantes :

- Il est symétrique par rapport à δt , ce qui rend réversible la trajectoire par rapport au temps : à tout instant on peut aisément revenir à la configuration initiale,
- Il conserve l'énergie totale du système sur de longues périodes d'intégration, ce qui est un prérequis de la mécanique classique et nécessaire pour obtenir des trajectoires et en déduire des fonctions de corrélation avec une grande précision. En particulier, il est plus précis que les algorithmes type Gear pour des δt grands (l'inverse est vrai pour les δt petits), ce qui permet de simuler des trajectoires plus longues ; l'un des buts recherchés.
- Il est particulièrement compact, ne nécessitant que 9 vecteurs de N éléments ($r_x, r_y, r_z, \dot{r}_x, \dot{r}_y, \dot{r}_z$, et les nouvelles forces F_x, F_y, F_z), là où un algorithme type Gear basé sur des équations analogues à l'équation 69 en nécessite 15 ($r_x, r_y, r_z, \dot{r}_x, \dot{r}_y, \dot{r}_z, \ddot{r}_x, \ddot{r}_y, \ddot{r}_z$ et les nouvelles accélérations (3N) et nouvelles forces (3N))

iii. Propriétés de transport

La dynamique moléculaire permet de calculer les coefficients de transport qui interviennent dans les lois de Fick (diffusion), de Fourier (conductivité thermique) et de viscosité. Les formules dites de 'green-kubo' font intervenir les coefficients d'auto corrélation :

Le coefficient d'auto diffusion D_i :
$$D_i = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle v_i(\tau) \cdot v_i(0) \rangle d\tau \quad [73]$$

De même, la viscosité est calculée à partir du coefficient d'auto corrélation du tenseur de contrainte lié à la pression exercée sur la particule et la conductivité thermique à partir du coefficient d'auto corrélation du courant d'énergie. Voir les livres cités en référence pour plus de détails.

iv. Thermostats T et P

L'une des difficultés de la dynamique moléculaire dans un ensemble statistique à température ou à pression constante est de maintenir T et ou P constant en moyenne, même si les valeurs instantanées de la pression et de la température peuvent fluctuer. En effet, dans un ensemble NVT, comment imposer une température précise à un système dont les particules s'agitent et créent de ce fait un échauffement ? La solution trouvée est de considérer que le système est plongé dans un large bain thermostaté.

Le thermostat d'Andersen consiste à périodiquement choisir une particule du système choisie au hasard et à lui attribuer une vitesse répondant à une loi de distribution de Boltzmann. Cela revient à considérer que périodiquement, une particule du système choisie au hasard entre en collision avec une particule imaginaire du bain thermostaté. Les inconvénients de cette méthode sont que l'énergie totale n'est plus conservée et que la fonction d'auto corrélation de la vitesse qui sert à calculer le coefficient de diffusion n'est plus exacte puisque certaines vitesses instantanées sont modifiées.

Le thermostat de Nosé-Hoover propose un autre formalisme dans lequel les simulations sont réalisées sur la réunion de l'ensemble statistique et du bain thermostaté. L'énergie s'échange librement entre l'ensemble statistique et le bain qui dispose d'une certaine inertie thermique permettant de contrôler la température au sein du système modélisé. Une méthode similaire permet d'imposer la pression du système en couplant le système modèle avec un large volume tampon.

b Monte Carlo

Le principe est identique à celui décrit précédemment pour calculer le nombre π : on va générer aléatoirement des configurations du système.

i. Nombres aléatoires

Le caractère aléatoire est particulièrement important. Il est d'ailleurs à l'origine du nom Monte Carlo en référence au jeu de hasard des casinos. Les fonctions Ran des calculatrices ou des ordinateurs ne sont absolument pas aléatoires et présentent toujours à plus ou moins long intervalle une séquence répétitive. Pourtant, c'est bien une méthode numérique qu'il nous faut employer pour générer des nombres pseudo aléatoires dont on s'assurera qu'ils satisfont la plupart des tests vérifiant le caractère aléatoire.

Une méthode de génération numérique de nombres aléatoire uniformes est d'utiliser la formule :

$$X_{n+1} = (aX_n + C) \cdot \text{mod}(M) \tag{74}$$

où mod est la fonction modulo. Ce générateur produit des nombres entre 0 et M-1. Par conséquent, il suffit de diviser X_{n+1} par M pour obtenir un nombre aléatoire entre 0 et 1. Puisque X_{n+1} ne peut pas excéder M-1, la séquence se répète après que M-1 entiers ont été générés. Par exemple, $M=2^4=16$, $a=13$ et $C=1$ fournit la séquence :

n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
X_n	10	3	8	9	6	15	4	5	2	11	0	1	14	7	12	13	10 et on boucle

Le générateur $M=2^{31}=2147483648$, $a=7^5=16807$ et $C=0$ a une période d'environ $2,1 \cdot 10^9$ nombres, ce qui est insuffisant dans la plupart des simulations avec la méthode de Monte Carlo et d'ailleurs ne satisfait pas les tests aléatoires pour des échantillons $> 10^7$ nombres, soit cent fois moins que sa période théorique.

Une amélioration est de coupler deux générateurs différents, par exemple le premier pour les 5 premières décimales et le deuxième pour les décimales de 6 à 10. La nouvelle séquence a alors une période égale au plus petit multiple commun des deux générateurs sources.

Enfin, il est primordial de s'assurer de la qualité du générateur de nombre aléatoire employé pour la simulation. (Voir les livres cités).

ii. Echantillonnage uniforme (uniform sampling)

Comme indiqué dans la section relative à la mécanique statistique, la connaissance de la fonction de partition d'un ensemble permet de calculer toutes les propriétés macroscopiques. Cependant, c'est une intégrale multidimensionnelle de toutes les configurations, y compris les moins probables. Dans ces conditions, les générer toutes devient difficile. C'est pourtant ce que propose l'échantillonnage uniforme.

Dans un ensemble NVT, pour un système de 100 particules dans une boîte cubique de taille L, on génère 300 nombres aléatoires qui regroupés par trois forment les coordonnées de chaque particules. Puis on calcule le facteur de Boltzmann associé à ce tirage. En répétant $n_{\text{tentatives}}$ fois ce tirage, on peut évaluer la fonction de partition Z_{NVT} :

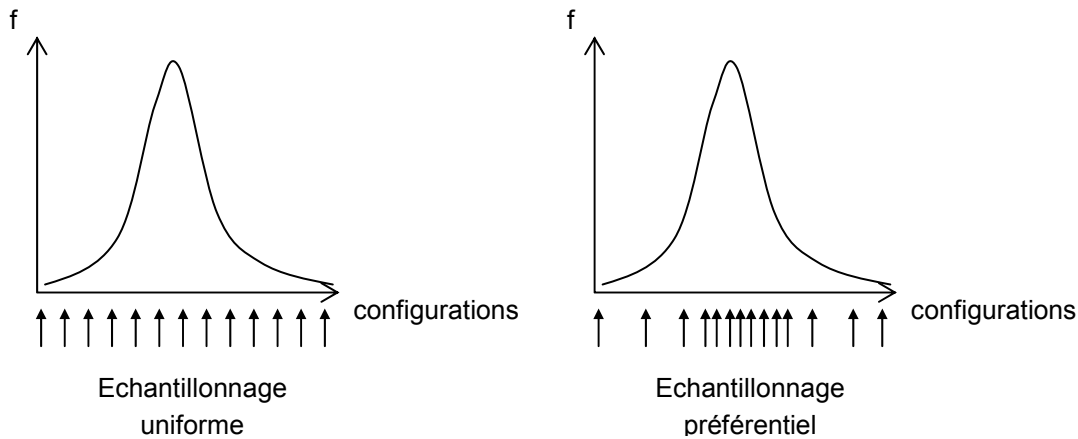


Figure 54. Comparaison des échantillonnages uniforme et préférentiel

$$Z_{NVT} \approx \frac{L^{3N}}{n_{\text{tentatives}}} \sum_{n=1}^{n_{\text{tentatives}}} \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) \quad [75]$$

Un tel algorithme a son utilité dans l'évaluation d'intégrales multidimensionnelles comme les fonctions de partitions.

Le problème de l'échantillonnage uniforme est qu'il doit être très important pour échantillonner une portion significative des configurations ayant une densité de probabilité élevée et par conséquent une contribution significative à la fonction de partition et aux valeurs moyennes.

iii. Echantillonnage préférentiel (importance sampling - algorithme de Métropolis)

L'échantillonnage préférentiel échantillonne les configurations en générant des nombres aléatoires à partir d'une distribution liée à la densité de probabilité ρ de chaque configuration. Comme le montre la figure 54, cela permet de concentrer l'échantillonnage sur la région des configurations les plus probables et par conséquent sur celles qui ont la contribution la plus importante à l'intégrale de configuration et au calcul des moyennes.

L'inconvénient de la méthode est de ne plus pouvoir calculer la fonction de partition (équivalente à l'aire sous la courbe).

Comment générer les configurations avec une distribution de probabilité correcte sans avoir à calculer la fonction de partition qui intervient dans la définition de la densité de probabilité (équation 61) ?

Soit (o) l'ancienne configuration et (n) la nouvelle. Leurs probabilités ρ respectives sont proportionnelles à $\exp(-E_{(o)}/k_B T)$ et $\exp(-E_{(n)}/k_B T)$ dans l'ensemble NVT (équation 61). Soit la probabilité de transition $M(o \rightarrow n)$, c'est-à-dire la probabilité d'aller de la configuration (o) à (n). A l'équilibre, le nombre de transitions de (o) vers (n) et de (n) vers (o) corrigé par les densités de probabilité doivent être les mêmes. C'est la loi de réversibilité microscopique :

$$\rho_{NVT}^{(o)} \cdot M(o \rightarrow n) = \rho_{NVT}^{(n)} \cdot M(n \rightarrow o) \quad \text{réversibilité microscopique} \quad [76]$$

Par ailleurs on introduit un critère d'acceptation $\text{acc}(o \rightarrow n)$ et $\alpha(o \rightarrow n)$ une probabilité « a priori » d'essayer d'aller de (o) à (n) qui a la particularité d'être symétrique ($\alpha(o \rightarrow n) = \alpha(n \rightarrow o)$) :

$$M(o \rightarrow n) = \alpha(o \rightarrow n) \cdot \text{acc}(o \rightarrow n) \quad [77]$$

Alors en exploitant la propriété symétrique de α , l'équation 76 devient :

$$\frac{\text{acc}(o \rightarrow n)}{\text{acc}(n \rightarrow o)} = \frac{\rho_{NVT}^{(n)}}{\rho_{NVT}^{(o)}} = \exp\left(\frac{-(E_{(n)} - E_{(o)})}{k_B T}\right) \quad [78]$$

La fonction de partition si difficile à calculer n'apparaît plus dans cette équation.

La proposition de Métropolis est de choisir le critère d'acceptation de façon asymétrique. Comme indiqué sur la figure 55 :

- si l'énergie de la nouvelle configuration est inférieure à l'ancienne, on accepte toujours la transition.
- si l'énergie de la nouvelle configuration est supérieure à l'ancienne, on tire un nombre aléatoire entre ζ zéro et un :
 - si $\zeta = \zeta_1 \leq \exp(-(E_{(n)}-E_{(0)})/k_B T)$, on accepte la transition,
 - si $\zeta = \zeta_1 > \exp(-(E_{(n)}-E_{(0)})/k_B T)$, on refuse la transition.

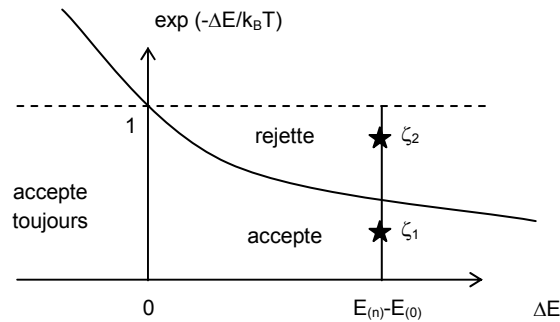


Figure 55. Critère d'acceptation de Métropolis – échantillonnage préférentiel

Appliqué à l'équation 78, ce critère d'acceptation permet de définir la probabilité d'acceptation du déplacement :

$$P_{\text{acc,mouvement}} = \min\left(1, \frac{\rho^{(n)}}{\rho^{(o)}}\right) \quad [79]$$

Et pour une translation dans l'ensemble NVT :

$$P_{\text{acc,translation}} = \min\left(1, \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right)\right) \quad [80]$$

Enfin, reste le choix de la probabilité « a priori » d'essayer d'aller de (o) à (n), $\alpha(o \rightarrow n)$ sachant qu'elle doit être symétrique ($\alpha(o \rightarrow n) = \alpha(n \rightarrow o)$) pour que l'équation 78 soit valide, permettre un échantillonnage efficace (i) en terme d'acceptation et (ii) de l'espace des configurations. L'usage veut que l'on définisse une valeur maximale associée à la transition. Ainsi, si la transition consiste en la translation d'une molécule, on ne fera cette translation que d'une distance aléatoire comprise en zéro et une valeur d_{max} . La valeur de d_{max} a une incidence sur la probabilité d'acceptation. On la fixera de façon à satisfaire un taux de 50% de transitions acceptées.

Si plusieurs mouvements sont possibles (ex. translation, rotation, volume), il sera en outre nécessaire de choisir aléatoirement le type de mouvement à partir d'une distribution statistique prédéterminée. De nouveau, on insiste sur le caractère aléatoire des choix de particule, du type de mouvement, ... afin de respecter la réversibilité microscopique.

Dans les autres ensembles, les densités de probabilités doivent être corrigées. Nous allons montrer cela pour l'ensemble de Gibbs qui permet de simuler des équilibres liquide – vapeur.

Enfin, dans le cas où la probabilité α n'est plus symétrique parce qu'on veut « biaiser » la transition afin de faciliter son acceptation, il faudra reconsidérer l'équation 78.

iv. Ensemble de Gibbs- Monte Carlo

L'ensemble de Gibbs a été imaginé par Panagiotopoulos en 1987 pour simuler des équilibres liquide – vapeur. Les simulations sont effectuées dans un ensemble NVT sur deux régions microscopiques situées au sein de deux phases homogènes loin de toute interface. Chaque région est simulée avec des conditions périodiques aux frontières (voir plus loin). Le volume total constant V est divisé entre les deux phases V_1 et V_2 , de même que les particules N_1 et N_2 , pour un total de N particules.

Les conditions d'équilibre thermodynamique entre les deux phases sont :

- Energie interne minimale pour chaque phase
- Egalité des températures entre les phases
- Egalité des pressions entre les phases
- Egalité des potentiels chimiques de chaque constituant dans chaque phase.

La température est constante dans les simulations. Les autres égalités sont alors satisfaites par plusieurs mouvements décrits dans la figure 56 :

- Déplacements au sein de la phase (translation, rotation) pour assurer l'énergie interne minimale
- Changement de volume proportionnel entre les phases : $\Delta V_1 = -\Delta V_2$ de façon à ce que le volume total des phases soit constant. Ainsi la pression s'équilibre entre les deux régions.
- Transfert de particule d'une région vers l'autre pour égaliser les potentiels chimiques.

Dans le cas d'un équilibre chimique supplémentaire, on échange l'identité des molécules. Ex. pour une réaction équilibrée $A+B \leftrightarrow C$, on échange une molécule de A et de B par une molécule de C.

Les probabilités d'acceptation des différents mouvements dans le cas d'un système mono constituant sont :

Pour la translation dans chaque région :

$$P_{acc,translation} = \min\left(1, \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right)\right) \quad [81]$$

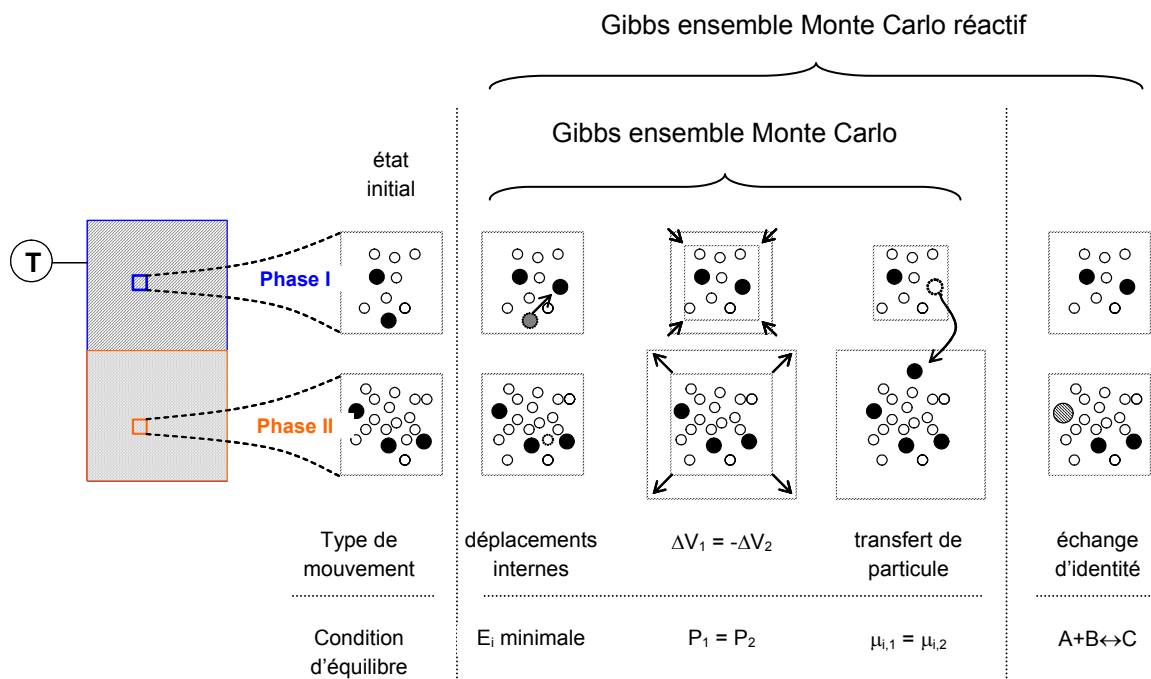


Figure 56. Principes de la simulation dans l'ensemble de Gibbs pour le calcul d'équilibre liquide – vapeur réactif ou non.

Pour le changement de volume V_1 est accru de ΔV et V_2 est diminué d'autant :

$$P_{\text{acc,volume}} = \min\left(1, \exp\left(\frac{-\Delta E_1}{k_B T} - \frac{\Delta E_2}{k_B T} + N_1 \ln \frac{V_1 + \Delta V}{V_1} + N_2 \ln \frac{V_2 - \Delta V}{V_2}\right)\right) \quad [82]$$

avec ΔV choisi en générant un nombre aléatoire uniforme ζ entre 0 et 1 ; δV_{max} étant le changement de volume maximal ajusté pour obtenir un pourcentage d'acceptation fixé :

$$\Delta V = \zeta \cdot \delta V_{\text{max}} \cdot \min(V_1, V_2) \quad [83]$$

Pour le transfert d'une particule de la région II à la région I :

$$P_{\text{acc,transfert}} = \min\left(1, \frac{N_2 \cdot V_1}{(N_1 + 1) \cdot V_2} \exp\left(\frac{-\Delta E_1}{k_B T} - \frac{\Delta E_2}{k_B T}\right)\right) \quad [84]$$

Pour la réaction équilibrée $A+B \leftrightarrow C$ avec une constante d'équilibre $K(T)$:

$$P_{\text{acc,réaction} \rightarrow} = \min\left(1, \frac{K(T) N_A N_B}{V N_C + 1} \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right)\right) \quad [85]$$

$$P_{\text{acc,réaction} \leftarrow} = \min\left(1, \frac{V}{K(T) (N_A + 1)(N_B + 1)} \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right)\right) \quad [86]$$

Une des principales difficultés de la méthode de Gibbs Monte Carlo réside dans le transfert de particules pour obtenir l'égalité des potentiels chimiques. C'est particulièrement difficile d'insérer une particule et à fortiori une molécules polyatomique dans une phase dense comme la phase liquide. Une alternative est de casser le caractère aléatoire de cette insertion en cherchant les endroits préférentiels (des espaces libres) où on peut insérer la particule. Détruire le caractère aléatoire s'appelle introduire un biais statistique. Un exemple très utile est celui du biais configurationnel.

v. *Biais configurationnel*

La méthode du biais configurationnel consiste à insérer segment par segment une molécule dans une phase. Supposons que toutes les molécules ont l segments et que l'on veut transférer la molécule de la région II vers la région I. L'insertion du premier segment l_1 se fait aléatoirement et on définit une fonction de pondération $w_1(l_1)$:

$$w_1(l_1) = \exp\left(\frac{-E_{1,l_1}}{k_B T}\right) \quad [87]$$

où E_{1,l_1} est l'énergie d'interaction du segment l_1 avec le reste des molécules de la région 1.

La deuxième insertion, le segment l_2 est réalisée en sélectionnant m directions possible et en en choisissant une, ex. la $k^{\text{ième}}$ avec la probabilité :

$$P_{\text{acc,k}} = \frac{\exp\left(\frac{-E_{1,l_2}^k}{k_B T}\right)}{w_1(l_2)} \quad [88]$$

où E_{1,l_2}^k est l'énergie d'interaction du segment l_2 inséré dans la direction k avec le reste des molécules de la région 1 et la fonction de pondération $w_1(l_2)$:

$$w_1(l_2) = \sum_{i=1}^m \exp\left(\frac{-E_{1,l_2}^i}{k_B T}\right) \quad [89]$$

le même scénario est répété pour les autres segments. Le facteur de pondération total W_1 qui est simplement l'énergie d'interaction totale de la molécule insérée avec le reste de la région est calculé par :

$$W_1 = \prod_{j=1}^l w_1(j) \quad [90]$$

La probabilité d'acceptation du transfert de la particule de l'équation 84 est alors modifiée en introduisant directement les différences d'énergie dans les facteurs de pondération :

$$P_{\text{acc,transfert}} = \min\left(1, \frac{N_2 \cdot V_1 \cdot W_1}{(N_1 + 1) \cdot V_2 \cdot W_2}\right) \quad [91]$$

De façon générale, l'introduction d'un biais consiste à définir une probabilité $\alpha(o \rightarrow n)$ qui n'est plus forcément symétrique. L'équation 78 devient :

$$\frac{\text{acc}(o \rightarrow n)}{\text{acc}(n \rightarrow o)} = \frac{\alpha(n \rightarrow o) \cdot \rho^{(n)}}{\alpha(o \rightarrow n) \cdot \rho^{(o)}} \quad [92]$$

et l'équation 79 devient

$$P_{\text{acc,mouvement}} = \min\left(1, \frac{\alpha(n \rightarrow o) \cdot \rho^{(n)}}{\alpha(o \rightarrow n) \cdot \rho^{(o)}}\right) \quad [93]$$

En conclusion de cette section, plusieurs techniques d'échantillonnages des configurations du système existent : la dynamique moléculaire et la méthode de Monte Carlo. Toutes deux requièrent le calcul de l'énergie d'interaction ; la dynamique moléculaire afin d'en dériver les forces qui s'exercent sur les particules du systèmes ; la méthode de Monte Carlo afin de calculer le critère d'acceptation ou de rejet d'une configuration. La section suivante présente une revue des principales contributions aux champs de forces permettant de calculer les énergies d'interaction intra et intermoléculaires.

5 - Energie d'interaction

Source bibliographique suggérée :

A.R. Leach, *Molecular Modelling, Principles and Applications*, Longmann, Harlow, Royaume-Uni, 1996. [livre d'initiation à la modélisation moléculaire]

M. Karplus et R.N. Porter, *Atoms and Molecules*, Benjamin, New York, 1970 [livre d'initiation à la mécanique quantique].

a Mécanique quantique

i. Différentes méthodes

Les principes de la mécanique quantique ne peuvent pas être mis en œuvre pour des systèmes représentatifs d'une phase car le temps calcul est proportionnel au mieux à $N_{\text{électron}}^{1,5}$. Pourtant, leur utilité est réelle en mécanique moléculaire pour le calcul de l'énergie d'interaction :

- pour l'obtention des charges atomiques ponctuelles, intervenant dans le calcul du potentiel de coulomb
- pour l'obtention des dipôles et autres multipôles permanents intervenant dans le calcul du potentiel de coulomb
- pour la régression des constantes de rappels associées aux différents modes vibratoires des molécules (élongation, pliage, torsion).

Tout système est considéré sous la forme de noyaux autour desquels gravitent des électrons. Les calculs de mécanique quantique fournissent les propriétés nucléaires et électroniques du système et

l'énergie totale vraie du système. L'énergie totale est reliée à la fonction d'onde générale $\Psi(r,t)$ dépendantes des coordonnées et du temps au moyen de l'équation de Schrödinger généralisée :

$$H \cdot \psi = E \cdot \psi \quad [53]$$

où H est l'Hamiltonien, un opérateur mathématique décrivant les interactions du système sous forme de contributions cinétiques et potentielles et E est l'énergie totale du système. Elle a une solution analytique pour un système de deux particules : 1 seul électron avec un seul proton, c'est-à-dire pour le seul atome d'hydrogène ! Tout autre système nécessite des techniques approximatives pour être étudié avec un compromis persistant entre le souhait d'obtenir des résultats rapidement et des résultats avec une grande précision.

On distingue trois grands niveaux d'approximation selon que l'on évalue les interactions entre les électrons plus ou moins finement qui conduisent aux méthodes suivantes dans l'ordre d'approximation croissant :

- ab-initio
- champ moyen (DFT Théorie de la fonctionnelle densité)
- semi-empirique

Parmi les méthodes ab-initio, les méthodes CI (interaction configurationnelle) sont celles qui obtiennent les meilleurs résultats mais sont extrêmement lentes. Les valeurs de l'énergie qu'elles calculent ont une précision comparable à celles généralement mesurées expérimentalement. Les solutions des méthodes CI sont obtenues en minimisant une combinaison linéaire des fonctions d'ondes associées à l'état fondamental du système et à tous les états excités. Cependant, leur application au-delà de quelques dizaines d'atomes devient impossible même avec un super ordinateur.

Pour des systèmes de quelques centaines d'atomes, d'autres approximations ont été développées, parmi lesquelles le modèle appelé Self Consistent Field Molecular Orbital (SCF-MO). Il utilise le concept d'orbitale atomique qui représente la fonction d'onde d'un électron se déplaçant au sein d'un potentiel généré par les noyaux et d'un potentiel effectif moyen généré par les autres électrons du système. Les meilleures fonctions d'onde de ce type sont calculées sans aucun paramètre empirique. Elles sont appelées des fonctions d'onde Hartree-Fock et résolvent l'équation de Schrödinger pour une configuration électronique donnée (ex. l'état fondamental). Elles peuvent alors servir pour les calculs CI.

A l'autre extrémité de l'échelle des approximations des méthodes SCF, on trouve les modèles semi-empiriques d'électron π . La théorie des orbitales moléculaires de Hückel est la plus simple : les calculs peuvent se faire sur une feuille de papier. Des modèles semi-empiriques plus fins existent et permettent d'obtenir avec une bonne précision des chaleurs d'ionisation, des géométries optimales avec des valeurs précises des longueurs de liaisons et des angles de valence, des surfaces d'énergie potentielle. Cependant, elles présentent le désavantage de ne pas calculer directement les fonctions d'ondes mais essayent de remplacer les différentes intégrales par des paramètres empiriques.

Entre les deux niveaux d'approximation, on trouve les méthodes du champ moyen dont la populaire DFT théorie de la fonctionnelle densité.

ii. L'Hamiltonien généralisé et les méthodes ab-initio

L'objectif de toutes les méthodes de mécanique quantique numérique est de déterminer la structure électronique du système. Pour cela, il leur faut résoudre l'équation de Schrödinger 53 dans laquelle l'opérateur Hamiltonien H est égal à :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad [94]$$

où Z_α est le nombre atomique et aussi la charge sur le noyau α , r_i donne la position de l'électron par rapport à l'origine, R_α est la position du noyau par rapport à l'origine, ∇^2 est le laplacien. La sommation sur i et j réfère aux électrons et la sommation sur α réfère aux noyaux. Le $j>i$ évite de compter deux fois les interactions entre les électrons. Le terme associé au laplacien est celui de l'énergie cinétique du système, les deux autres termes noyau – électron et électron – électron étant liés à l'énergie potentielle. On a omis les termes noyau – noyau dans cet équation.

La méthode Hartree Fock a été la première à proposer une façon de résoudre l'équation 53 avec l'Hamiltonien de l'équation 94. Pour cela, il utilise l'approximation de Born-Oppenheimer qui postule que les noyaux étant beaucoup plus lourds que les électrons, ceux-ci s'ajustent instantanément à tout mouvement des noyaux ou inversement, que les noyaux paraissent figés. Ainsi, on peut séparer les mouvements électroniques et nucléaires. La fonction d'onde électronique ne dépend que des positions des noyaux et pas de leur énergie cinétique.

De plus, chaque fonction d'onde multiélectronique ψ peut être écrite comme le produit de fonctions d'onde mono électroniques ϕ_i . Cela implique que chaque électron se déplace dans un champ produit par la charge moyenne de tous les autres électrons. Cela caractérise ainsi les méthodes SCF.

Afin de satisfaire le principe d'exclusion de Pauli, il faut que Ψ soit antisymétrique et on l'écrit alors sous la forme d'un déterminant, $\psi = |\phi_1 \phi_2 \dots \phi_N|$. Les fonctions d'ondes mono électroniques ϕ_i et les énergies associées ε_i sont calculées résolvant N équations de Schrödinger ne concernant que les électrons :

$$h_{i,\text{effectif}} \cdot \phi_i(1) = \varepsilon_i \cdot \phi_i(1) = \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_C(1) + V_{X_i}(1) \right] \cdot \phi_i(1) \quad [95]$$

où V_C est le potentiel de Coulomb et V_{X_i} est le terme d'échange d'interaction discuté après et qui prend en compte tous les termes d'échanges entre les électrons et ôte l'interaction entre un électron et lui-même. Alors, un électron est soumis à un potentiel généré par tous les autres électrons et uniquement eux.

Si les positions des noyaux doivent changer, on rajoutera à l'énergie électronique la contribution énergétique due à la répulsion nucléaire afin de calculer l'énergie totale.

Les fonctions d'onde solutions de cette équation peuvent être exprimées sous forme de fonctions analytiques approximatives appelées les orbitales de Slater mais c'est une approximation gaussienne analytique de ces orbitales qui est le plus souvent employée. Selon le degré d'approximation gaussienne, on obtient différents 'basis set'. Ainsi le set STO-3G signifie que 3 fonctions gaussiennes sont utilisées pour approximer chaque orbitale atomique. Le set STO-4G réfère à 4 fonctions gaussiennes. Il sera plus précis que le set STO-3G mais demandera un effort de calcul plus important. Des noms comme 6-311++G(3df,3pd) ou 6-311++G** décrivent des sets encore plus détaillés (Voir le Livre de Leach A.R.).

iii. Méthodes semi-empiriques

Les méthodes semi-empiriques dérivent de la théorie de Hückel. La fonction d'onde ϕ_i est calculée comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques χ :

$$\phi_i = \sum_v c_{iv} \cdot \chi_v \quad [96]$$

En substituant cette expression dans l'équation 95, on obtient :

$$\sum_v c_{iV} \cdot (h_{i,\text{effectif}} - \varepsilon_i) \chi_v = 0 \quad [97]$$

En multipliant par χ_μ et en intégrant sur tout l'espace, on obtient la formule de base des méthodes semi-empiriques :

$$\sum_v c_{iV} \cdot (h_{\mu V} - \varepsilon_i S_{\mu V}) = 0 \quad [98]$$

où $h_{\mu V} = \int \chi_\mu h_{i,\text{effectif}} \chi_v dv \quad [99]$

et $S_{\mu V} = \int \chi_\mu \chi_v dv \quad [100]$

$S_{\mu V}$ est appelé l'intégrale d'overlap (de chevauchement). On détermine alors les énergies ε_i en annulant le déterminant de l'équation 98 :

$$\left| h_{\mu V} - \varepsilon_i S_{\mu V} \right| = 0 \quad [101]$$

Ensuite, chaque énergie ε_i est substituée dans l'équation 98 pour déterminer les coefficients c_{iV} , appropriés qui sont utilisés pour reconstruire la fonction d'onde mono électronique ϕ_i par l'équation 96.

Pour les méthodes emi-empiriques, les termes $h_{\mu V}$ et $S_{\mu V}$ sont remplacés par des paramètres empiriques afin de faciliter la résolution du déterminant de l'équation 101. Elles donnent leur nom aux méthodes empiriques : ZDO signifie Zero Differential Overlap ($S_{\mu V} = 0$), MINDO Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap, ... Parmi les plus populaires, citons AM1, MINDO/3, MNDO et PM3. Toutes ces méthodes sont disponibles au travers de très nombreux logiciels de calculs de mécanique quantique (ex. GAUSSIAN) (Voir le Livre de Leach A.R.).

iv. Théorie de la fonctionnelle densité

La résolution de l'équation de Schrödinger 95 mono électronique implique de calculer d'innombrables intégrales qui restreignent de facto les méthodes CI et Hartree-Fock à l'étude de petits systèmes. Ainsi, les interactions entre deux électrons occupant deux orbitales atomiques ϕ_a et ϕ_b reliées chacune aux positions des deux électrons impliquent donc l'évaluation de 4 orbitales atomiques. Le calcul pour un système à N électrons est donc proportionnel à N^4 , soit 16 777 216 orbitales pour 64 électrons !

Pourtant, Slater a eu l'idée que « plutôt que de chercher à résoudre le problème exact Hartree-Fock de façon approximative, on pourrait chercher à résoudre un problème approximatif de façon exacte ».

Cela revient à modifier l'opérateur Hamiltonien et remplaçant le terme d'échange de corrélation V_{X_i} par une des principales propriétés qui peut être déduite de la fonction d'onde mono électronique : la densité électronique ρ_i . La densité électronique totale ρ donne une image de la structure électronique de la molécule.

$$V_{X_i} \equiv \rho^{1/3} \quad [102]$$

Pour un système à N électrons, le problème résultant est alors proportionnel à N^2 .

La précision des résultats obtenus avec la théorie de la fonctionnelle densité présentent un excellent compromis entre les résultats rapides mais grossiers des méthodes semi-empiriques et les résultats précis mais lent des méthodes ab-initio.

v. Analyse de population électronique.

Parmi les propriétés que la mécanique quantique numérique permet de calculer, la densité électronique occupe une place de choix. Décivant la répartition statistique des électrons du système, elle se représente sous la forme de lignes d'isodensité. Elle permet aussi de réaliser une analyse de

population qui vise à partager la densité électronique en charges ponctuelles placées sur des centres atomiques réels mais aussi parfois virtuels.

Parmi les méthodes utilisées, citons celle de Mülliken qui consiste à répartir la densité en fonction du rayon de Van der Waals de chaque atome. D'autres méthodes introduisent une partition plus élaborée (ex l'analyse MEP qui tient compte du rayon de Van der Waals et aussi de la polarité). Naturellement, les valeurs de charges ponctuelles varient énormément d'une méthode d'analyse à l'autre. Le choix est une affaire de spécialiste mais s'appuie toujours sur la reproduction d'une grandeur mesurable expérimentalement (ex. moment dipolaire).

Les charges ponctuelles peuvent ensuite être utilisées dans les modèles de mécanique moléculaire développés ci-dessous.

b Mécanique moléculaire

La simulation moléculaire s'appuie sur des modèles de mécanique moléculaire pour calculer l'énergie interne du système. Elle consiste à considérer que les molécules peuvent être représentées par des centres de forces sous la forme de boules liées entre elles par des ressorts. Le livre de Leach (Molecular Modelling. Principles and Applications, Longmann, Harlow, Royaume-Uni, 1996) décrit en détail les principales caractéristiques de la mécanique moléculaire résumées ci-dessous.

i. Formes fonctionnelles des champs de force

Les forces agissant sur les particules du système modélisées sont obtenues à partir de potentiels qui permettent de calculer l'énergie interne du système $E_{interne}$. Comme le montre la figure 57, $E_{interne}$ est la somme d'une énergie intramoléculaire ou énergie liée et d'une énergie intermoléculaire ou énergie non liée. L'ensemble des caractéristiques permettant de calculer l'énergie du système par mécanique moléculaire est appelé champ de force ou champ de potentiel.

L'énergie intramoléculaire prend en compte les phénomènes impliquant des centres de force liés entre eux lié à la vibration au sein des molécules :

- Energie d'élongation avec un potentiel de la forme $V_l = \frac{1}{2} k_l \cdot (l - l_0)^2$
- Energie des angles de valence avec un potentiel de la forme $V_\theta = \frac{1}{2} k_\theta \cdot (\theta - \theta_0)^2$ ou bien

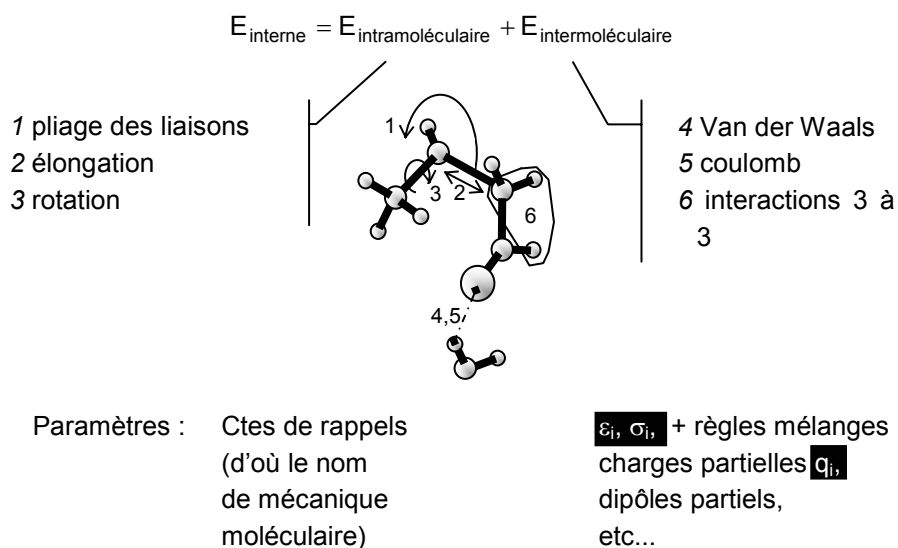


Figure 57. Modèle énergétique de mécanique moléculaire

$$V_{\theta} = \frac{1}{2}k' \cdot (\cos \theta - \cos \theta_0)^2$$

- Energie des angles dièdres impropres avec un potentiel de la forme $V_{\alpha} = \frac{1}{2}k_{\alpha} \cdot (\alpha - \alpha_0)^2$
- Energie de torsion des liaisons avec un potentiel de la forme $V_t = \frac{1}{2}W_N \cdot (1 + \cos(n\omega - \gamma))^2$
- D'autres potentiels pour caractériser d'autres mouvements intramoléculaires ou des termes croisés.

Les paramètres l_0 , θ_0 représentent des valeurs moyennes des longueurs de liaisons, des angles des liaisons, Les constantes k_i sont des constantes de rappel au sens qu'on leur donne en mécanique classique. Elles sont à l'origine du nom « mécanique moléculaire ». W_N donne une indication de la 'barrière' énergétique de torsion.

Ces valeurs moyennes et ces constantes de rappel ne sont pas des paramètres empiriques : ils sont généralement identifiés à partir diagramme de la variation de l'énergie de la molécule considérée en fonction de la longueur des liaisons, des angles, ... ; les énergies étant calculées par mécanique quantique numérique.

Contrairement à la mécanique quantique où les liaisons sont le résultat d'un calcul quantique, traduisant une probabilité de densité électronique forte entre deux atomes, la mécanique moléculaire impose de définir les liaisons entre les centres de force pour pouvoir calculer correctement l'énergie intermoléculaire.

L'énergie intermoléculaire prend en compte les interactions entre les centres de force deux à deux i et j distants de r_{ij} voire trois à trois :

- Energie de Van der Waals à courte portée traduite par un potentiel de Lennard Jones de type

$$12-6 \text{ de la forme : } V_{\text{vdW}} = 4\epsilon_{ij} \cdot \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right). \text{ Le terme en } 1/r^{12} \text{ représente la contribution}$$

répulsive qui devient importante en dessous de 3 Å. Le terme en $1/r^6$ représente la contribution attractive liée à l'effet dispersif des dipôles induits. Pour plus de rigueur, il faudrait adjoindre à $1/r^6$ des termes en $1/r^8$, $1/r^{10}$, D'autres expressions sont parfois utilisées (potentiel de Buckingham, potentiel exp6 qui remplace le terme en $1/r^6$ par un terme exponentiel....

- Energie électrostatique à longue portée entre deux charges ponctuelles selon la loi de Coulomb en $1/r$: $V_C = \frac{q_i \cdot q_j}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{ij}}$, entre des dipôles permanents en $1/r^3$, entre quadrupôle, ...

- Energie de liaison hydrogène. Elle est généralement modélisée par un potentiel de Lennard

$$\text{Jones 12-10 : } V_H = 4\epsilon_{ij} \cdot \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{10} \right).$$

La 'portée' d'une interaction intermoléculaire est déterminée par l'exposant de la distance entre les particules concernées : un potentiel en $1/r$ comme le potentiel de coulomb générera une force en $1/r^2$ qui sera ressentie beaucoup plus loin (portée jusqu'à 25Å) qu'un potentiel en $1/r^6$ comme le terme dispersif du potentiel de Lennard Jones (portée de 1 à 5Å).

La forme fonctionnelle de l'énergie calculée en mécanique moléculaire montre que ce n'est pas une énergie vraie qui pourrait se mesurer en physique expérimentale : ainsi, l'énergie de liaison s'annule pour $l = l_0$. Par conséquent, le minimum d'énergie en mécanique moléculaire correspond à la conformation la plus stable de la molécule. C'est d'ailleurs dans cette optique que la mécanique moléculaire a été développée. La comparaison avec les conformations expérimentales est

généralement excellente. L'énergie calculée en mécanique moléculaire est l'énergie interne du système. Ce n'est pas gênant puisque la grande majorité des énergies que l'on veut calculer sont des différences d'énergies et qu'en appliquant à l'énergie interne les lois de la thermodynamique, on a accès à de très nombreuses propriétés. Pour rappel, l'énergie vraie absolue nulle correspond aux protons, neutrons et électrons éloignés à l'infini.

ii. Types de champs de force

La figure 57 représente l'ensemble des atomes et dans ce cas, on parle de champ de force AA 'all atoms' dans lequel il y a autant de centre de force que d'atome. Mais d'autres types de modèles existent afin de réduire le temps de calcul de l'énergie qui pour le terme de Van der Waals est proportionnel au nombre de centre de force.

Les champs de force 'all atoms' AA ont été les premiers développés. Les plus connus se nomment Dreiding, Universal Force Field, Compass, OPLS,....

Cependant, il a depuis été démontré qu'il était possible d'agréger des atomes en groupes d'atomes et de leur associer alors des potentiels. Cette démarche conduit aux champs de force UA 'United atoms' dans lesquels on trouvera des groupes $-\text{CH}_3$, $=\text{CH}_2$, $\equiv\text{CH}$, $-\text{OH}$, mais aussi des atomes isolés comme C et N pour les nitriles, C et O dans les cétones et les acides carboxyliques.

Les types de champ de force AA, ou UA ne visent qu'à réduire le nombre de centre de force pour le calcul de l'énergie de Van der Waals. Dans tous les cas, l'énergie électrostatique conserve au moins autant de centre de force que d'atomes et parfois des « pseudo centres » sont créés et se voient attribués des charges ponctuelles qui interviennent dans les calculs. C'est une idée similaire qui est à l'origine des champs de force polarisables comme le champ de force AUA 'Anisotropic United Atoms' qui souhaite tenir compte de la modification des nuages électroniques lorsque deux particules s'approchent ; c'est réalisée au moyen du déplacement de la charge ponctuelle le long de la résultante des liaisons associées au centre de force chargé.

iii. Détermination des paramètres de Lennard Jones

Pour une particule i , les paramètres de Lennard Jones σ_i et ϵ_i sont associés respectivement au

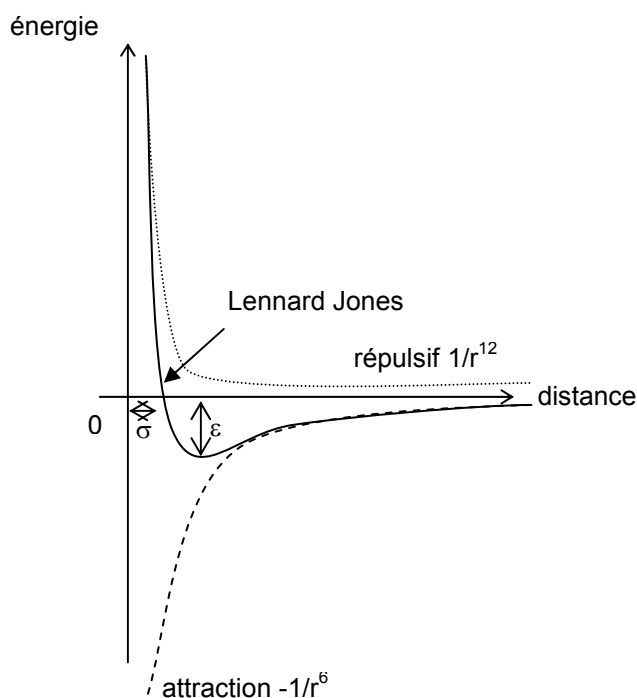


Figure 58. Représentation schématique du potentiel de Lennard Jones.

diamètre de collision (la distance pour laquelle l'énergie est nulle) et au puit de potentiel illustré sur la figure 58. Malgré ces significations physiques, ils sont généralement identifiés par régression de données expérimentales (enthalpies, énergies de formation, densités, ...). L'exemple 2 traite justement de ce problème. Cette régression semi-empirique constitue l'un des points faibles de la simulation moléculaire mais des travaux pour déterminer ces paramètres à partir de calculs de chimie quantique numérique sont en cours.

Le diamètre σ_{ij} et le paramètre énergétique ε_{ij} s'obtiennent à partir de ceux des corps purs par des règles de mélange classiques dont celles de Lorentz-Berthelot :

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad [103]$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \cdot \varepsilon_j} \quad [104]$$

Ces règles de mélanges simples sont cependant suffisantes dans un très grande majorité des cas. Elles mettent en évidence que l'étude d'un système à M centres de forces différents ne nécessite que la connaissance de 2 M paramètres alors qu'une approche classique avec un modèle thermodynamique possédant des paramètres d'interaction binaire nécessite M(M+1)/2 valeurs de paramètres.

iv. Choix des charges ponctuelles

Le choix des charges ponctuelles nécessite de réaliser une analyse de population. Cf auparavant page 150.

v. Choix du champ de force

Même si les principales formes fonctionnelles des potentiels (élongation, pliage, torsion, Van der Waals, Coulomb) sont présentes dans tous les champs de force cités, le choix doit être fait en connaissant le type de données expérimentales qui ont été utilisées pour régresser les paramètres de Lennard Jones et la façon dont sont calculées et attribuées les charges ponctuelles.

Ainsi, un débat difficile à trancher existe sur l'énergie de liaison hydrogène selon les auteurs : faut-il la prendre en compte ou bien est-elle incluse dans l'énergie de Van der Waals ? Cela a des conséquences dans le choix d'un champ de force. Celui-ci comportera forcément des paramètres semi-empiriques tels que les paramètres de Lennard Jones σ et ε . Il faut éviter de mélanger les paramètres de Van der Waals de champs de force qui diffèreraient dans la prise en compte ou non de certains termes tels que la liaison hydrogène ou une extension du terme répulsif.

Les plus anciens des champs de force ont été développés pour des applications concernant la conformation des molécules biologiques. Ils s'avèrent inadaptés pour le calcul de propriétés de molécules organiques ou minérale et un effort considérable est en cours au niveau mondial pour les étendre les domaines d'applications des champs de force isolés afin de les harmoniser. C'est dans cette direction que la thèse de Mohammed HadjKali contribue modestement en déterminant un potentiel de Lennard Jones transférable pour le groupe nitrile.

vi. Simulation de petits systèmes

Comment représenter le comportement de systèmes macroscopiques lorsque le système modèle ne contient typiquement que quelques milliers de particules ? Le problème peut être résolu en adoptant des conditions aux frontières périodiques qui dupliquent dans toutes les directions des images identiques du système modèle. Ainsi sur la figure 59 qui représente un système périodique bi-dimensionnel avec une interface solide, la particule noire a une infinité d'images, huit de A à H étant représentées. L'intérêt de ce système est que toute particule insérée dans le système modèle central a immédiatement une image dans chacun des systèmes images. En dynamique moléculaire, toute

particule sortant du système modèle central (ex la noire va à la place de A) réentre dans cette boîte par le côté opposé (E revient à la place de la noire).

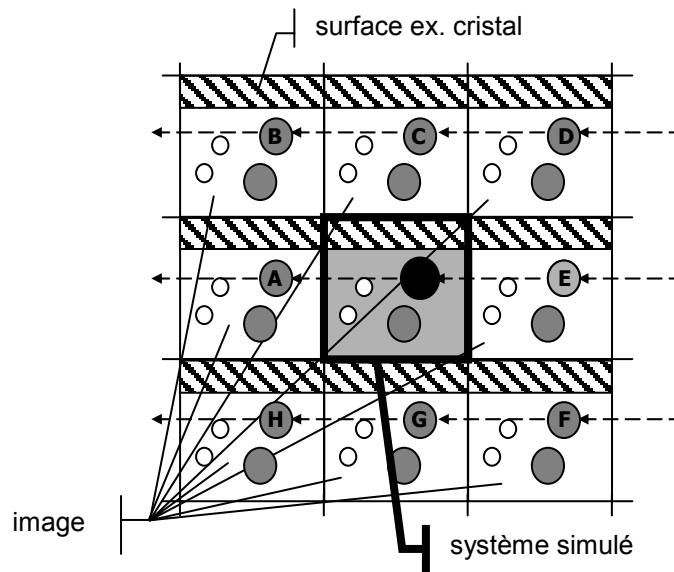


Figure 59. système périodique bi-dimensionnel avec une interface solide

Plusieurs précautions doivent être prises, parmi lesquelles :

- L'énergie de la particule noire doit être calculée à partir des interactions avec toutes les particules, y compris les particules images.
- Le système périodique sera représentatif de la phase modèle si la taille de la boîte centrale est suffisante et que les effets de bords sont atténués.

La contribution énergétique des interactions avec des particules images sera d'autant plus importante que le potentiel a une portée longue. C'est le cas pour les interactions coulombiennes et différentes techniques existent, simples comme un 'cutoff' distance au-delà de laquelle l'interaction est supposée nulle ; ou compliquées (somme d'Ewald). Dans le cas d'un cutoff, il faut inclure des corrections à longue portée.

Dans l'exemple de la figure 59, les effets de bord peuvent être importants : l'interaction de la particule noire avec la surface hachurée est la somme sur toutes les boîtes images de l'interaction avec la surface par-dessous mais aussi par-dessus ! En outre, il faudra prendre en considération le fait que l'arrangement des particules au voisinage de la surface sera certainement différent de celui au sein du fluide homogène.

vii. Démarrer une simulation

Après avoir choisi un ensemble statistique, la configuration initiale consiste en une boîte, en général cubique, dans laquelle sont placés les particules, non pas aléatoirement afin d'éviter les chevauchements probables, mais selon un réseau périodique. Ensuite, on associe à chaque particule le champ de force qui lui correspond pour pouvoir évaluer l'énergie du système. Enfin, dans le cas de la dynamique moléculaire, on attribue (par exemple selon une distribution statistique de Boltzmann) des vitesses initiales à chaque particule afin de résoudre l'équation de Newton.

Puis la simulation est lancée. Elle consiste en une phase d'équilibrage et une phase de production.

La phase d'équilibrage a pour but d'amener le système d'une configuration initiale à une configuration représentative du système : distribution aléatoire des molécules et des vitesses au sein d'un système avec des conditions thermodynamiques imposées (celle de l'ensemble statistique dans lequel est réalisé les simulations). En dynamique moléculaire dans un ensemble à température T fixée, cela peut

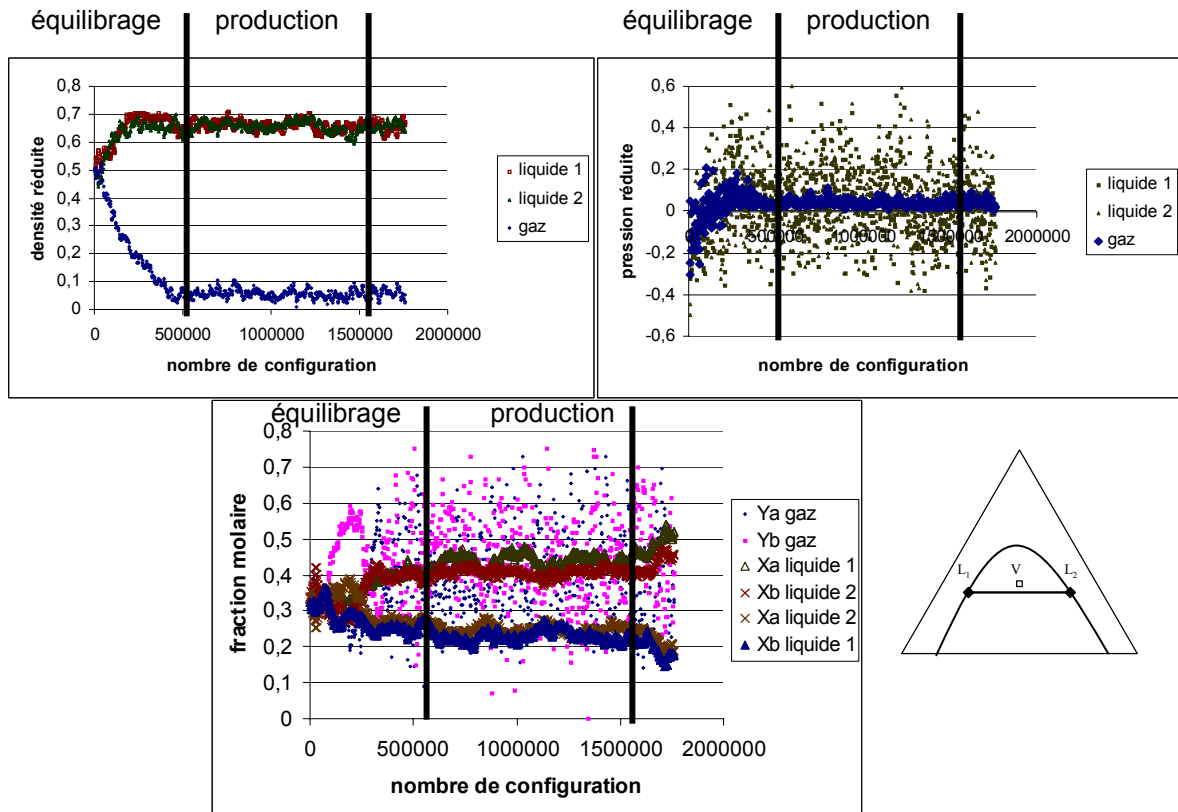


Figure 60. Evolution de quelques grandeurs caractéristiques lors de la simulation d'un équilibre liquide – liquide – vapeur pour un fluide modèle de Lennard Jones
consister à chauffer graduellement ou par paliers le système jusqu'à T puis à attendre que l'énergie potentielle, que la pression, que la densité soient stabilisés.

La phase de production va consister à enregistrer les caractéristiques du système pendant un grand nombre de configuration afin de calculer in fine les propriétés macroscopiques à partir de moyennes, de fluctuations ou de coefficients de corrélation. Typiquement en dynamique moléculaire, une phase de production dure.

La figure 60 présente l'évolution de la densité, de la pression et des fractions molaires lors de la simulation d'un équilibre liquide – liquide – vapeur dans l'ensemble de Gibbs (voir description après) pour des particules modèles de Lennard Jones (les seules interactions prises en compte sont celles de Van der Waals par un potentiel de Lennard Jones). Le système comprend trois boîtes de configuration initiale identique (même taille, nombre de molécules et positions). On constate que la pression liée au volume des boîtes s'est équilibrée avant la densité et les fractions molaires. Les valeurs de la densité montrent bien l'existence de deux boîtes « denses » correspondant aux liquides et d'une boîte de faible densité correspondant à la vapeur. Cette simulation est cependant inexploitable car on constate une dérive dans l'évolution des fractions molaires qui indique un problème lié à la configuration initiale, en l'occurrence une taille de boîte et un nombre de molécules insuffisants couplé à une mauvaise évaluation des corrections pour les forces à longue portée. Or un critère de succès d'une simulation dont il faut s'assurer est l'indépendance des valeurs macroscopiques calculées lors de la phase de production vis-à-vis de la configuration initiale.

II - EXEMPLE D'APPLICATION N°1 : VALIDATION DE LA THEORIE UNIQUAC POUR LE CALCUL DES EQUILIBRES LIQUIDE - VAPEUR

Cet exemple présente exclusivement des résultats de la littérature mais il démontre que les outils de modélisation moléculaire peuvent être employés à différentes échelles pour valider des théories en comment ils se substituent à une approche empirique basée sur une régression paramétrique.

1 - Equilibre liquide – vapeur

Le calcul pratique des équilibres liquide – vapeur (page 46) au moyen de la relation d'équilibre (équation 2) nécessite d'introduire un coefficient d'activité γ_i pour la phase liquide.

$$y_i = \frac{\gamma_i(T,P,x_i) \cdot f_i^{0L}(T,P)}{\phi_i^V(T,P,y_i) \cdot P} \cdot x_i \quad \text{Approche par coefficient d'activité} \quad [105]$$

Ce coefficient apparaît aussi dans la relation thermodynamique de Gibbs-Duhem qui s'écrit pour un mélange de deux constituants :

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} = x_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} \right)_{T,P} \quad [106]$$

L'usage de cette relation est renforcé en introduisant le concept d'énergie libre d'excès G^E . Ainsi, Pour un mélange de m constituants comportant n_i moles de constituant i , l'énergie libre d'excès totale G^E s'exprime :

$$G^E = RT \sum_{i=1}^m (n_i \ln \gamma_i) \quad [107]$$

où R est la constante des gaz parfaits. G^E est nulle si le mélange est idéal. En appliquant la relation de Gibbs-Duhem, on relie les coefficients d'activité individuels γ_i à l'énergie libre d'excès par différentiation :

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j,i \neq j} \quad [108]$$

Les équations 107 et 108 sont utiles dans la pratique puisqu'elles permettent d'interpoler ou d'extrapoler des données incomplètes par rapport à la composition, pourvu que l'on connaisse une expression mathématique de G^E en fonction de la composition. De nombreuses expressions existent et sont appelées modèles de coefficients d'activité. Les modèles de WILSON (1963), NRTL (1968) (Non Random Two Liquid) et UNIQUAC (1975) (UNiversal QUAsi Chemical theory) sont les plus utilisés industriellement.

2 - Modèle UNIQUAC et modèle de WILSON

Le modèle UNIQUAC établit une équation en deux parties, une partie combinatoire qui décrit la contribution entropique dominante, une partie résiduelle qui est due principalement aux forces intermoléculaires qui sont responsables de l'enthalpie de mélange, mesure de l'énergie dégagée à la suite du mélange de constituants purs. La part combinatoire est déterminée par la composition x_i et par la forme et la taille des molécules. Elle requiert uniquement des données relatives aux constituants purs. La part résiduelle dépend en plus des forces entre les molécules, prises en compte par l'intermédiaire de deux paramètres d'interaction binaire A_{ij} et A_{ji} .

$$\frac{G^E}{RT} = \left(\frac{G^E}{RT} \right)_{\text{combinatoire}} + \left(\frac{G^E}{RT} \right)_{\text{résiduelle}} \quad [109]$$

$$\frac{G^E}{RT} = f_{\text{combinatoire}}(x_i, r_i, q_i) + f_{\text{résiduelle}}(x_i, q_i', A_{ij}, A_{ji})$$

Les paramètres r_i , q_i et q_i' sont des constantes moléculaires, pour chaque constituant pur i , relatives respectivement à sa taille, sa surface géométrique externe et sa surface d'interaction. q_i' peut être différent de q_i , notamment pour les molécules polaires : ainsi, pour les alcools, l'interaction moléculaire est dominée par le groupe hydroxyle $-OH$ susceptible de former des liaisons hydrogènes. q_i' (0,92 pour l'éthanol) est alors plus petit que q_i (1,97 pour l'éthanol) puisque les autres groupes chimiques des alcools (CH_3 et CH_2 principalement) interviennent très peu dans l'interaction intermoléculaire mais comptent néanmoins pour évaluer la forme de la molécule.

Le modèle UNIQUAC modélise un système réel sous la forme d'un système modèle très général où les molécules sont considérées comme des particules interagissant entre elles. Alors, les deux paramètres d'interaction binaire A_{ij} et A_{ji} s'expriment en fonction des énergies d'interaction U_{ij} entre une molécule i et une molécule j , U_{ii} entre deux molécules i et U_{jj} entre deux molécules j .

$$A_{ij} = \exp\left(\frac{-\frac{1}{2}(U_{ij} - U_{jj}) \cdot N_A}{RT}\right)$$

$$A_{ji} = \exp\left(\frac{-\frac{1}{2}(U_{ji} - U_{ii}) \cdot N_A}{RT}\right) \quad [110]$$

où N_A est le nombre d'Avogadro.

Le modèle de coefficient d'activité de WILSON est assez semblable à celui d'UNIQUAC et propose aussi d'utiliser deux paramètres d'interaction binaire. Il constitue une simplification du modèle UNIQUAC dans lequel les paramètres r , q et q' sont tous égaux à l'unité, les surfaces d'interactions ne sont pas prises en compte et les volumes molaires s'éliminent dans l'équation.

La relation entre les paramètres des deux modèles est la suivante :

$$A_{ij}^{\text{Wilson}} = A_{ji}^{\text{UNIQUAC}} q_i + T \cdot \ln \frac{V_j}{V_i} \quad [111]$$

où V_i et V_j sont les volumes molaires des constituants i et j .

Jusqu'au milieu des années 90, l'approche classique consistait à considérer A_{ij} et A_{ji} comme des paramètres ajustables qu'il faut identifier à partir de la régression de données expérimentales, faute de pouvoir calculer systématiquement les énergies d'interactions U_{ij} , U_{ii} et U_{jj} , par exemple par des calculs de mécanique quantique. La prochaine section illustre les principes et les problèmes liés à l'estimation de paramètres et les deux sections suivantes présentent deux approches consistant à calculer directement les paramètres d'interaction binaire.

3 - Estimation de paramètres d'interaction binaire

L'estimation de paramètres est une étape importante du processus de modélisation d'un phénomène. Elle repose sur la statistique mais sa mise en application nécessite d'utiliser des techniques numériques d'optimisation et de simulation.

La formulation du modèle UNIQUAC détaillée auparavant met en valeur l'impossibilité de linéariser les équations de façon à employer une simple méthode de régression linéaire pour identifier la valeur des paramètres d'interaction binaire A_{ij} et A_{ji} . Par conséquent, il est nécessaire d'utiliser un ordinateur et des méthodes d'estimation plus sophistiquées. L'une des plus classiques est basée sur le principe du

maximum de vraisemblance et prend en compte les erreurs expérimentales probables. Définissons une équation de contrainte qui sert à estimer la pression :

$$P^{\text{calculée}} = \exp\left(x_1 \ln \frac{\gamma_1 x_1 P_1^0}{\phi_1 y_1} + x_2 \ln \frac{\gamma_2 x_2 P_2^0}{\phi_2 y_2}\right) \quad [112]$$

Notons qu'à l'équilibre liquide – vapeur chaque rapport $\frac{\gamma_i x_i P_i^0}{\phi_i y_i}$ est égal à P d'après l'équation (4) et $P^{\text{calculée}}$ devient égale à P, la pression du système. Les valeurs les plus probables des paramètres A_{ij} et A_{ji} sont celles qui minimisent la fonction objectif I suivante :

$$I = \sum_k \left(\frac{(x_k^E - x_k^M)^2}{\sigma_{x_k}^2} + \frac{(y_k^E - y_k^M)^2}{\sigma_{y_k}^2} + \frac{(P_k^E - P_k^M)^2}{\sigma_{P_k}^2} + \frac{(T_k^E - T_k^M)^2}{\sigma_{T_k}^2} \right) \quad [113]$$

L'exposant ^M indique une valeur mesurée (expérimentale) et l'exposant ^E indique une valeur estimée de la valeur vraie. L'indice _k compte les valeurs. Les σ^2 représentent les variances des valeurs mesurées, c'est-à-dire une indication de l'incertitude expérimentale. Celle-ci varie d'une valeur mesurée à l'autre mais est souvent considérée constante pour une série de mesures.

L'algorithme de régression peut se résumer ainsi : L'objectif final est de minimiser I. Au moyen de données expérimentales P-T-x-y et de l'équation UNIQUAC avec des valeurs des paramètres τ_{ij} et τ_{ji} , nous pouvons obtenir des valeurs estimées de x_k^E, y_k^E, T_k^E et P_k^E ; P_k^E étant calculée à partir de l'équation (10). Nous déterminons ensuite I, ayant au préalable fixé la valeur des variances $\sigma_x^2, \sigma_y^2, \sigma_T^2$ et σ_P^2 à partir d'une évaluation critique de la qualité des données. Puis, nous changeons la valeur des paramètres A_{ij} et A_{ji} et nous calculons à nouveau la fonction objectif I. La convergence est atteinte lorsque, d'une itération à l'autre, le changement relatif de I est inférieur à une certaine valeur, par exemple 10^{-5} . Après la dernière itération, la variance du processus d'identification, σ_{ID}^2 est donnée par la relation :

$$\sigma_{ID}^2 = \frac{I}{D - L} \quad [114]$$

où D est le nombre de points expérimentaux et L le nombre de paramètres du modèle.

Sachant que tout point expérimental est entaché d'une certaine imprécision et qu'un modèle d'équilibre liquide - vapeur reste un modèle qui représente donc de façon approximative des résultats expérimentaux, le couple de valeurs des paramètres A_{ij} et A_{ji} trouvé par la méthode d'estimation est forcément non unique. En d'autres termes, il existe une infinité de couples de valeurs des paramètres qui représentent également bien les données expérimentales entachées d'une certaine incertitude. La figure 1 montre les résultats d'une identification paramétrique d'un couple $\{A_{ij}, A_{ji}\}$ pour le mélange binaire eau – éthanol à 70°C. Les données expérimentales ont été régressées avec le modèle UNIQUAC et les variances suivantes :

$$\sigma_x = 10^{-3} \quad \sigma_y = 10^{-2} \quad \sigma_P = 6,7 \times 10^{-4} \text{ bar} \quad \sigma_T = 0,1\text{K}$$

Pour ce système binaire, le lissage est excellent puisque $\sigma_{ID}^2 = 5 \times 10^{-4}$. L'ellipse de la figure 61 montre clairement que, bien que le paramètre A_{ij} soit étroitement corrélé au paramètre A_{ji} , il existe une infinité couples de ces paramètres qui représentent également bien les données avec une vraisemblance de 99%. La région grisée est une surface pour une équation à deux paramètres, un volume pour une équation à trois paramètres. Si le modèle UNIQUAC est valide pour le mélange considéré, la région des valeurs vraisemblables des paramètres se réduira lorsque le nombre et la qualité des points expérimentaux augmentent. Néanmoins, considérant les limites des modèles et des expériences, il ne faut pas s'attendre à ce que la région se réduise à un point unique.

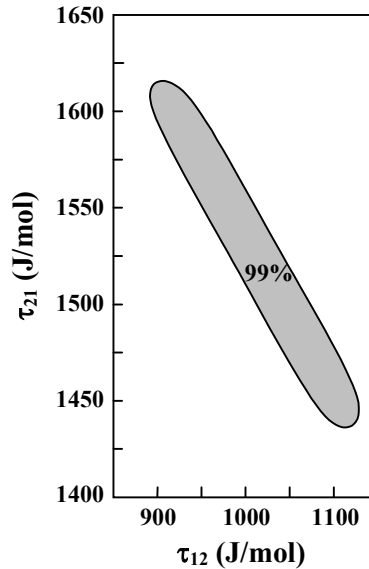


Figure 61. Ellipse de vraisemblance de 99% pour les paramètres UNIQUAC du mélange binaire eau (1) – éthanol (2) à 70 °C.

Les variances utilisées dans la fonction objectif I (équation 113) sont parfois appelées à tort erreur de mesure dans le sens où elles ne représentent pas l'ensemble des phénomènes aléatoires qui interviennent dans le système mais seulement les erreurs intrinsèques aux appareils de mesure. Ainsi, les déviations systématiques ne sont pas prises en compte. Ce cas est illustré sur la figure 62 qui présente les résultats de deux identifications paramétriques avec le modèle UNIQUAC d'un couple $\{\tau_{ij}, \tau_{ji}\}$ pour le mélange binaire éthanol – heptane à 30 °C. Il y a deux jeux de données expérimentales. Chaque région de vraisemblance est acceptable mais elles n'ont pas d'intersection commune. Ainsi, si on régresse l'ensemble des deux jeux données expérimentales, on risque fort de ne pas trouver un couple $\{\tau_{ij}, \tau_{ji}\}$ qui soit dans une zone de vraisemblance supérieure à 90%. Cela peut même entraîner le rejet du modèle UNIQUAC alors qu'il est tout à fait approprié lorsqu'on regarde chaque identification isolée. Ce comportement met en évidence l'existence d'une erreur de mesure

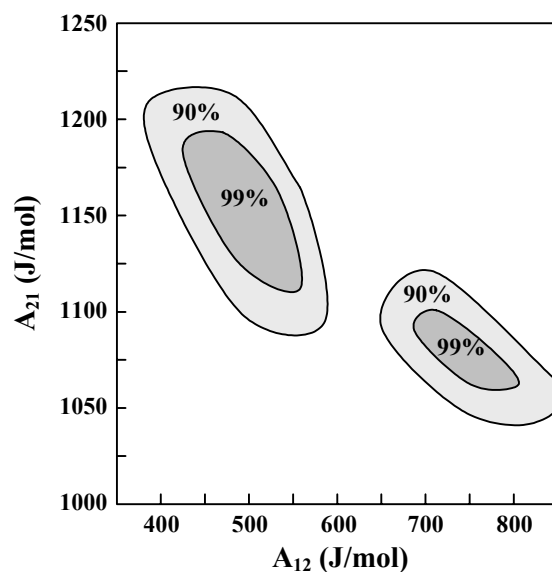


Figure 62. Zones de vraisemblances 90% et 99% pour les paramètres UNIQUAC du mélange binaire éthanol (1)–heptane (2) à 30°C.

systematique pour l'un des jeux de données expérimentales, erreur qui pourrait être due par exemple à un mauvais étalonnage des appareils de mesure des concentrations.

Ces considérations montrent que la régression de paramètres d'interaction binaire entraîne de nombreux problèmes :

- Paramètres valables uniquement pour la plage de données expérimentales et les conditions de températures et de pression ayant servi à la régression.
- La qualité des données expérimentales, de laquelle découle la qualité de l'identification des paramètres d'interaction binaire, est primordiale. Toute incertitude sur les données expérimentales rejaillira sur une qualité / vraisemblance réduite du couple de valeurs des paramètres d'interaction binaire. Celle-ci se répercutera par une modélisation plus incertaine de l'équilibre et conduira l'ingénieur à surdimensionner les opérations unitaires comme la distillation qui s'appuient sur ce phénomène.
- Il y a un infinité de couples de paramètres démontrant la difficulté de leur attribuer une signification physique malgré la théorie qui les relie à une énergie d'interaction.

4 - Calcul par mécanique moléculaire des paramètres d'interaction binaire du modèle UNIQUAC

Source bibliographique : Jonsdottir S.O., Rasmussen K. Fredenslund A. 'UNIQUAC parameters determined by Molecular Mechanics'. *Fluid Phase Equil.*,100, 121-138, 1994.

Dans leur article, les auteurs réalisent des simulations sur les couples de molécules semblables et dissemblables, isolées dans le vide. La démarche s'inspire de celles employées en mécanique quantique numérique :

- Choix d'une orientation relative des molécules et minimisation énergétique de la conformation des molécules deux à deux semblables et dissemblables.
- Nouvelle orientation relative des molécules et nouvelle évaluation de l'énergie d'interaction.
- Calcul de l'énergie moyenne d'interaction en pondérant chaque énergie d'interaction précédente par son facteur de Boltzmann $\exp(-U_{ij}/k_B T)$.

De nombreuses orientations sont testées à travers une procédure systématique d'optimisation pour chercher les orientations les plus favorables, une sorte d'échantillonnage grossier de l'ensemble des orientations relatives possibles. Couplée à la pondération par le facteur de Boltzmann, cette démarche se rapproche d'une technique de Monte Carlo dans l'ensemble NVT mais est plutôt analogue à une modélisation statique comme en mécanique quantique numérique. Elle ne permet évidemment pas un échantillonnage suffisant des énergies d'interactions et la taille du système (une paire de molécule) est trop petite. Cela remet naturellement en question la mise en œuvre des principes de mécanique statistique tels que le postulat n°1 reliant les propriétés microscopique à la valeur macroscopique.

Le champ de force utilisé est un champ de force maison nommé Consistent Force Field. Il comprend une contribution liante sous la forme d'un potentiel de Morse et de plusieurs contributions harmonique et une contribution non liante sous la forme d'un potentiel de Lennard Jones et d'un potentiel de coulomb. Les paramètres, les charges ponctuelles ne sont pas mentionnés.

L'énergie d'interaction est calculée simplement comme la différence de l'énergie d'une paire de molécule et de la somme des énergies de chaque molécule isolées :

$$U_{ij} = E_{i,j} - (E_i + E_j) \quad [115]$$

Le haut degré d'approximation de l'approche et la négligence des principes fondamentaux de la mécanique statistique se ressent sur les résultats. La comparaison des données d'équilibre liquide – vapeur expérimentales et calculées avec les paramètres déterminés par mécanique moléculaire montre que :

- Pour les systèmes alcane/alcane (n-butane/n-pentane ; n-hexane/cyclohexane et n-pentane/n-hexane), l'écart type relatif de la pression est compris entre 1,1 et 4% tandis que l'écart type absolu des fractions molaires est compris entre 0,011 et 0,042. Un exemple est montré sur la figure 63.
- Pour les systèmes alcane/cétones (n-pentane / acétone ; acétone / n-hexane ; cyclohexane / cyclohexanone), l'écart type relatif de la pression est compris entre 4,3 et 17,6% tandis que l'écart type absolu des fractions molaires est compris entre 0,016 et 0,042. Un exemple est montré sur la figure 63.

En conclusion, les résultats se dégradent lorsque la polarité des molécules augmente, ce qui suggère une déficience du champ de force pour prendre en compte ce phénomène.

Par ailleurs, les auteurs ont aussi testé le modèle de Wilson et ont trouvé une dégradation significative des résultats avec des écarts 4 fois supérieurs pour le système n-pentane / acétone, concluant que « l'équation UNIQUAC a de meilleures bases physique que celle de Wilson ». Cela était prévisible puisque le modèle de Wilson est une forme simplifiée du modèle UNIQUAC.

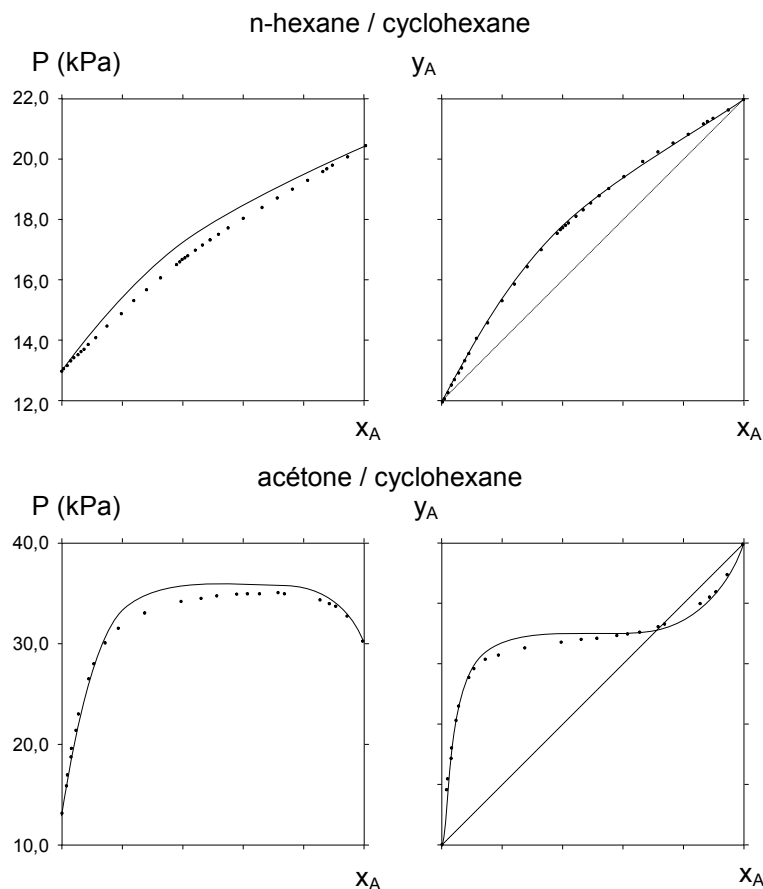


Figure 63. Courbe de bulle à 298,15 K des systèmes n-hexane / cyclohexane (figures du haut) et acétone / cyclohexane (figures du bas). Trait plein : simulation. Etoiles : données expérimentales (Jonsdottir S.O., Rasmussen K. Fredenslund A. 'UNIQUAC parameters determined by Molecular Mechanics'. *Fluid Phase Equil.*, 100, 121-138, 1994).

5 - Calcul *ab-initio* des paramètres d'interaction binaire du modèle UNIQUAC

Sources bibliographiques :

Sum A.K. et Sandler S.I. 'A novel approach to phase equilibria predictions using *ab-initio* methods'. *Ind. Chem. Eng. Res.* 38, 2849-2855, 1999

Par rapport aux travaux de Jonsdottir et al. (1994), l'utilisation de modèles de mécanique quantique qui tiennent compte des propriétés électroniques du système permet une amélioration significative dans la modélisation des molécules polaires.

Comme souvent en mécanique quantique numérique où les temps de calculs sont déjà très importants pour des petits systèmes, il n'y a aucun échantillonnage rigoureux de l'ensemble des configurations possibles. L'accent est porté sur la minimisation de l'énergie du système à partir de laquelle est déduite l'énergie d'interaction de façon analogue à l'équation 115.

La démarche entreprise est typique de celle en mécanique quantique numérique :

- Construction d'un groupe de 8 molécules, quatre pour chaque constituant
- Minimisation énergétique de la conformation du système par une méthode semi-empirique
- Minimisation énergétique avec une méthode de mécanique quantique.
- Isolation de paires de molécules et calcul de l'énergie d'interaction par l'équation 115.
- Calcul de l'énergie d'interaction moyenne sur l'ensemble des paires isolées de même type

Les équilibres liquide – vapeur calculés concerne des molécules fortement polaires : eau – méthanol ; eau-éthanol ; eau - acide formique ; eau – acide acétique et eau - acétone.

Dans leurs travaux de 1998, la méthode quantique utilisée est une méthode *ab-initio* (Hartree-Fock 6-311**G(3d,2p)). Le coût calculatoire très élevé de cette méthode explique le pauvre échantillonnage : une dizaine de paires isolées au plus sont utilisées pour réaliser les moyennes. Les auteurs ont systématiquement comparé les résultats obtenus avec le modèle UNIQUAC ou le modèle de WILSON plus des paramètres simulés avec les données expérimentales et le modèle prédictif de coefficient d'activité UNIFAC basé sur un concept de contribution de groupe.

Les résultats obtenus pour le modèle de WILSON sont toujours décevants quantitativement et même qualitativement dans le sens où le modèle de WILSON avec des paramètres calculés n'arrive pas à reproduire le comportement azéotropique du mélange eau – éthanol (figure 64).

En revanche, le modèle UNIQUAC avec les paramètres calculés donne des résultats quantitatifs remarquables, comparables à ceux du modèle UNIFAC et même supérieurs à celle-ci pour le mélange eau – acide formique. Mais à la différence du modèle UNIFAC, les résultats du modèle UNIQUAC avec les paramètres calculés ne nécessitent aucun paramètre empirique régressé par partir de données expérimentales.

Noter aussi qu'aucune condition de température ou de pression n'a été imposée lors des calculs *ab-initio*. C'est ainsi que les mêmes paramètres sont employés pour générer les courbes d'équilibre des mélanges eau- éthanol et eau- acétone sur une très large plage de température et de pression.

Une des difficultés du calcul direct des paramètres d'interaction binaire réside dans l'échantillonnage des énergies d'interactions entre les molécules semblables et dissemblables. En effet, les calculs présentés emploient au mieux une dizaine de couples de molécules pour l'approche *ab-initio* et quelques dizaines pour l'approche par mécanique moléculaire. Or il existe une distribution statistique des molécules au sein d'un mélange et donc des énergies d'interactions qui dépendent de la distance intermoléculaire. En toute rigueur, les simulations devraient être réalisées sur des systèmes comportant un nombre statistiquement représentatif de couples de molécules semblables et

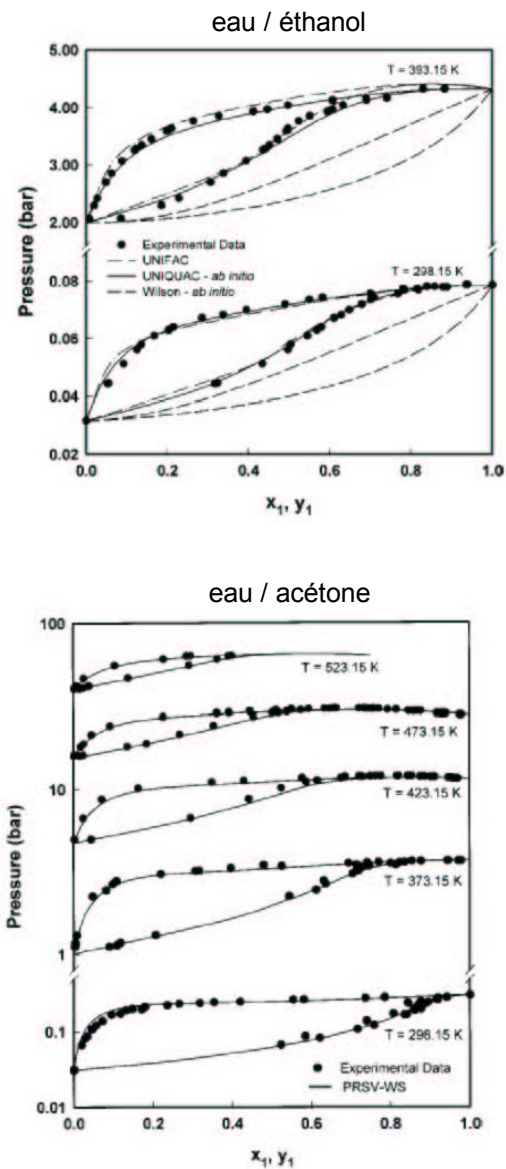


Figure 64. équilibre liquide - vapeur à 298,15 K des systèmes eau / éthanol et eau/acétone. (Sum A.K. et Sandler S.I. 'A novel approach to phase equilibria predictions using *ab-initio* methods'. *Ind. Chem. Eng. Res.* 38, 2849-2855, 1999).

dissemblables afin d'obtenir les énergies moyennes d'interaction U_{ii} et U_{ij} . D'ailleurs, les auteurs sont conscients des difficultés à tenir compte des différentes orientations.

En conclusion de cette section, l'exemple d'application n°1 démontre que :

- le calcul des paramètres d'interaction binaire conduit à calculer des données d'équilibre liquide – vapeur en accord avec les données expérimentales.
- Aucune condition de température ou de pression n'a été employée pour le calcul des paramètres par modélisation moléculaire, à la différence des paramètres binaires régressés sur à partir de données expérimentales,

Il illustre bien l'intérêt des outils de simulation pour valider avec succès les hypothèses qui ont conduit à développer le modèle théorique UNIQUAC et infirmer de la même manière le modèle de WILSON. Il

était déjà connu que le modèle de WILSON pouvait pas prédire les équilibres liquide – liquide au contraire du modèle UNIQUAC.

Par ailleurs, ils démontrent aussi qu'ils peuvent être employés pour le calcul d'équilibre liquide – vapeur de constituants pour lesquels il manque des données expérimentales. Dans ce cas, ils s'offrent comme une alternative aux modèles de coefficients d'activité prédictif comme UNIFAC basé sur des contributions de groupes. Sans surprise, les quelques tentatives montrent que la qualité des prédictions par calcul direct des paramètres et par le modèle UNIFAC tourne à l'avantage de la méthode directe, pourvu que l'échantillonnage des énergies d'interactions soit suffisant. Ce problème est l'une des motivations pour explorer des méthodes plus directe de calcul des données d'équilibre liquide – vapeur dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo.

III - EXEMPLE D'APPLICATION N°2 : CALCUL DES EQUILIBRES LIQUIDE – VAPEUR DES NITRILES

1 - Détermination d'un potentiel générique pour le groupe nitrile

L'intérêt de la simulation moléculaire qui repose sur l'application de principes de mécanique statistique est fortement dépendant de la disponibilité de champs de force décrivant avec précision les interactions inter et intramoléculaires. Leur développement est le seul frein à l'utilisation massive de la simulation moléculaire comme pourvoyeur de données physico-chimiques avec une précision concurrente des mesures expérimentales.

Les premiers champs de force ont rapidement été élaborés pour reproduire des données physico-chimiques de molécules isolées dans la phase vapeur, ou de molécules figées en phase solide. Une autre voie de développement a concerné les macromolécules d'intérêt biologique (protéines, acides aminés, ...) et reste d'ailleurs le fondement de la biologie moléculaire numérique. Mais la simulation des phases a été négligée et aucun des champs de forces évoqués n'est capable de les traiter de façon correcte, ce qui a poussé au développement actif de nouveaux champs de force de type AA, AUA et UA pouvant être utilisés. On peut citer ainsi les champs de force OPLS de Jorgensen [JOR 84], Trappe de Martin et Siepmann [MAR 98], NERD de Nath, Escobedo et de Pablo [NAT 98], Exp6 d'Errington et Panagiotopoulos [ERR 99], AUA de Toxvaerd [TOX 90, TOX 97]

Cette démarche a été couronnée avec succès. Ainsi, le modèle AUA4 du Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay comprend déjà des paramètres pour les groupes alkyles linéaires, branchés et cycliques, pour les groupes hydroxyl, carboxyl et sulfurés formant un champ de force générique [DEL 99, UNG 00, DEL 00, BOU 02a, BOU 02b]. Sa généralité a été démontrée puisqu'il a été utilisé pour prédire avec précision des données physico-chimiques de plusieurs molécules combinant ces groupes : Les données prédites concernent l'équilibre liquide - vapeur de corps purs et de mélanges (simulations dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo) des coefficients de transport (dynamique moléculaire) des isothermes d'adsorption (Monte Carlo). Noter qu'aucun modèle thermodynamique macroscopique actuel ne saurait calculer autant de propriétés avec un si petit nombre de paramètres !

Le développement d'un champ de force nécessite d'ajuster un certain nombre de paramètres (ex. ϵ et σ du potentiel de Van der Waals) en régressant des données expérimentales.

Le développement d'un potentiel générique consiste à rendre le plus indépendant possible des conditions de température et de pression ainsi que de l'environnement des molécules les paramètres

ajustés. On verra que les seuls paramètres ajustables sont les ε et σ du potentiel de Van der Waals tandis que tous les autres (charges ponctuelles, constantes des potentiels harmoniques intramoléculaires) sont obtenues à partir de calcul de mécanique quantique rigoureux. En outre, les valeurs des paramètres ε et σ du potentiel de Van der Waals doivent conserver leur signification physique, étant lié à un diamètre de collision et à un puits de potentiel.

Dans le cadre la thèse de Mohammed HadjKali, nous avons contribué au développement d'un potentiel générique pour le groupe nitrile associé au modèle AUA4 du Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay.

Les différentes étapes de développement d'un potentiel générique pour le groupe nitrile sont les suivantes :

1. Optimisation géométrique par une méthode de mécanique quantique de l'acétonitrile pour
 - déterminer une conformation d'équilibre et des surfaces de potentiels électrostatiques.
 - déterminer les constantes des potentiels harmoniques intramoléculaires décrivant l'élongation, le pliage et la torsion au sein des molécules.
 - déterminer une distribution de charges ponctuelles à partir des surfaces de potentiels électrostatiques.
2. Préparation du modèle de mécanique moléculaire pour une molécule de nitrile. Les paramètres de l'étape 1 sont utilisés. Pour le potentiel de Van der Waals des groupes CH₃ ou CH₂ des molécules d'acétonitrile (CH₃CN), de propionitrile (CH₃CH₂CN), de butyronitrile (CH₃CH₂CH₂CN), les valeurs génériques du laboratoire d'Orsay sont utilisées. Pour le groupe nitrile -C≡N, deux couples (ε_N, σ_N) et (ε_C, σ_C) sont initialisés à partir de valeurs trouvées dans la littérature de champs de force plus anciens. Les molécules sont considérées comme flexibles. La forme générale du potentiel est la suivante :

$$\begin{aligned}
 V(r^N) = & \sum_{\text{liaisons}} \frac{k_l}{2} (l - l_0)^2 + \sum_{\text{angles}} \frac{k_{\theta l}}{2} (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\text{torsions}} \frac{W_N}{2} (1 + \cos(n\omega - \gamma)) \\
 & + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left(4\varepsilon_{ij} \cdot \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \right) \quad [116]
 \end{aligned}$$

3. Simulation d'équilibres liquide – vapeur dans l'ensemble de Gibbs Monte Carlo.
4. Répétition de l'étape 2 à 4 afin de minimiser l'écart avec des données expérimentales de références représentatives de l'équilibre liquide – vapeur : la pression de vapeur saturante $\ln(P^{\text{sat}})$, l'enthalpie de vaporisation ΔH_{vap} et la densité liquide ρ_{liq} . On minimise la somme des moindres carrés et l'optimisation des valeurs des deux couples (ε_N, σ_N) et (ε_C, σ_C) est réalisée au moyen d'une méthode de gradient conjugué.
5. Lorsque les deux couples (ε_N, σ_N) et (ε_C, σ_C) sont déterminées, on les utilisent tels quels sans aucun autre ajustement pour prédire l'équilibre liquide – vapeur d'autres nitriles (propionitrile, butyronitrile) afin de tester la généralité des valeurs (ε_N, σ_N) et (ε_C, σ_C).

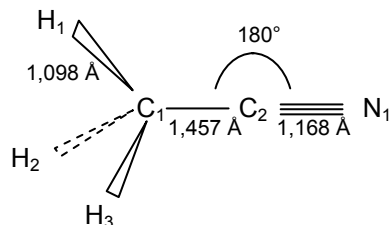
2 - Calculs de mécanique quantique

Les calculs ont été réalisés par l'équipe du Professeur Mijoule du Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie et d'Ingénierie des Matériaux avec une méthode de DFT (théorie de la fonctionnelle densité). Des corrections du gradient de la densité sont utilisées pour les termes d'échange et de corrélation.

a Géométrie

L'optimisation de géométrie avec la DFT utilise une méthode de gradient conjugué. Les résultats sont les suivants :

Acétonitrile :



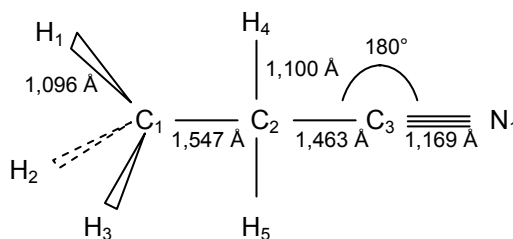
Coordonnées de l'acétonitrile :

	x	y	z	q_{MEP}	$q_{Mulliken}$
C ₁	-2,2519	+0,3232	-0,8897	-0,62	-0,40
C ₂	-2,2519	+3,0774	-0,8874	+0,47	+0,15
H ₁	-0,3063	-0,3990	-0,8906	+0,21	+0,16
H ₂	-3,2241	-0,4017	+0,7945	+0,21	+0,16
H ₃	-3,2255	-0,3900	-2,5787	+0,21	+0,16
N ₁	-2,2525	+5,2855	-0,8919	-0,48	-0,23

Moment dipolaire :

4,01 debye pour les charges Mülliken et 3,98 pour les charges MEP (exp : 3,92 debye)

Propionitrile :

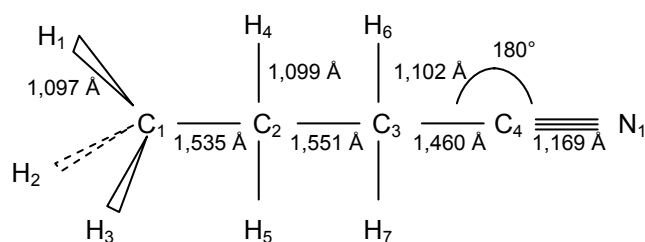


Coordonnées du propionitrile :

	x	y	z	$q_{Mulliken}$
C ₁	+1,3601	+0,6164	+2,0245	-0,31
C ₂	+2,7176	+1,0645	-0,5261	-0,25
C ₃	+5,4594	+0,7691	-0,3307	+0,13
H ₁	+1,9979	+1,9769	+3,4519	+0,12
H ₂	+1,7387	-1,2927	+2,7374	+0,12
H ₃	-0,6866	+0,8312	+1,7837	+0,12
H ₄	+2,0283	-0,2668	-1,9686	+0,15
H ₅	+2,3164	+2,9721	-1,2489	+0,15
N ₁	+7,6454	+0,5136	-0,1386	-0,23

Moment dipolaire :

4,09 debye

n-butyronitrile :


Coordonnées du propionitrile :

	x	y	z	q_{Mulliken}
C ₁	+2,9628	-1,6180	-0,6252	-0,33
C ₂	+2,9184	+1,2805	-0,7078	-0,16
C ₃	+0,1838	+2,3155	-0,4846	-0,25
C ₄	+0,0812	+5,0720	-0,5631	+0,12
H ₁	+4,9003	-2,3459	-0,7663	+0,11
H ₂	+2,1489	-2,3291	+1,1486	+0,11
H ₃	+1,8705	-2,4354	-2,1920	+0,11
H ₄	+4,0615	+2,0736	+0,8340	+0,12
H ₅	+3,7565	+1,9779	-2,4746	+0,12
H ₆	-1,0010	+1,5707	-2,0270	+0,14
H ₇	-0,6859	+1,6772	+1,3958	+0,14
N ₁	+0,0574	+7,2800	-0,6324	-0,23

Moment dipolaire :

4,21 debye

Toutes ces conformations sont en accord avec les déterminations expérimentales citées dans Goldstein et al. [GOL 96].

On constate l'homogénéité des distances interatomiques, angles et charges ponctuelles entre les différentes molécules.

b Constantes harmoniques

Les valeurs des constantes harmoniques de pliage utilisées :

- Pour le pliage $X-C\equiv N$: $k_{\theta} = 24300 \text{ K}\cdot\text{rad}^{-2}$ et $\theta_0 = 180^\circ$ [source : GOL 96] vérifié ultérieurement par calculs de DFT qui donnent : $k_{\theta} = 27688 \text{ K}\cdot\text{rad}^{-1}$ et $\theta_0 = 178,8^\circ$.
- Pour le pliage entre les groupes alkyles et nitrile $X - CH_3$ ou $CH_2 - C_{(CN)}$, $k_{\theta} = 69500 \text{ K}\cdot\text{rad}^{-2}$ et $\theta_0 = 108,8^\circ$ [source GOL 96]
- Pour le pliage entre les groupes alkyles $CH_3 - CH_2 - X$, $k_{\theta} = 62500 \text{ K}\cdot\text{rad}^{-2}$ et $\theta_0 = 112^\circ$ [source UNG 00 avec une différence : ici on prend 112° , dans UNG 00 c'est 114°]

Les paramètres de torsion sont pris dans la littérature sur le champ de force AUA4 [UNG 00].

c Charges ponctuelles

L'optimisation des paramètres de Lennard Jones est réalisée avec la molécule d'acétonitrile pour laquelle deux analyses de population de charges ponctuelles ont été réalisées :

- l'analyse de population MEP qui répartit les charges en tenant compte de la polarité et du diamètre de Van der Waals de chaque atome
- l'analyse de Mülliken qui ne tiens compte que du diamètre de Van der Waals.

Le choix d'une distribution ou d'une autre est toujours sujet à débat. L'une et l'autre reproduisent assez fidèlement la surface de potentiel électrostatique, l'une et l'autre déterminent des moments dipolaires identiques et cohérents avec les valeurs expérimentales. D'autres arguments, comme l'utilisation dans un champ de force générique doivent être utilisés.

Noter que chaque atome possède une charge ponctuelle associée et interviendra donc dans le calcul du potentiel de Coulomb. Pour le potentiel de Van der Waals, des groupes d'atomes CH₃ et CH₂ seront considérés comme des centres de force unique.

3 - Optimisation des paramètres du potentiel de Lennard Jones pour le groupe nitrile –C≡N

L'optimisation des couples de paramètres (ϵ_N, σ_N) et (ϵ_C, σ_C) est réalisée au moyen d'une méthode de gradient conjugué pour minimiser la fonction objectif suivante :

$$F(\epsilon_C, \epsilon_N, \sigma_C, \sigma_N) = \frac{1}{N} \sum_i^N \frac{(X_i^{\text{mod}} - X_i^{\text{exp}})^2}{s_i^2} \quad [117]$$

Où s_i est l'incertitude statistique estimée pour la grandeur calculée X^{mod} et X^{exp} est la grandeur expérimentale associée (soit $s_i = 0,1$ pour $\ln(P^{\text{sat}})$, pour $1 \text{ kJ.mol}^{-1} \Delta H_{\text{vap}}$ et 10 kg.m^{-3} pour ρ_{liq}) et N le nombre de grandeurs. Comme cela a été suggéré pour les alcanes [UNG 00 ; BOU 02a] et pour les molécules cycliques [BOU 02b], les grandeurs expérimentales sont choisies pour leur représentativité des caractéristiques importantes de la phase liquide (densité ρ_{liq}), de la phase vapeur (pression de vapeur saturante $\ln(P^{\text{sat}})$) et de l'équilibre (enthalpie de vaporisation ΔH_{vap}). Par ailleurs plusieurs températures sont choisies de façon à s'assurer que les paramètres résultants sont insensibles à la température. Les valeurs expérimentales doivent être aussi précises que possible. Cela nous a amené à les extraire de plusieurs publications, en allemand [FRA 75], anglais [KRA 85 ; [WAR 94] et même russe [CHA 84] !

Les grandeurs expérimentales de références sont :

- $\ln(P^{\text{sat}})$, ρ^{liq} et ΔH^{vap} à 433,15 et 453,15 K
- ρ^{liq} et ΔH^{vap} à 273,15 et 298,15 K

Les gradients sont calculés après simulation, faute de disposer d'une évaluation au cours des simulations comme cela a été fait récemment [UNG 00]. Chaque cycle d'optimisation consiste alors à lancer 4 simulations pour chaque température pour $[(\epsilon_N + \delta\epsilon_N, \sigma_N) ; (\epsilon_C, \sigma_C)]$, $[(\epsilon_N, \sigma_N + \delta\sigma_N) ; (\epsilon_C, \sigma_C)]$, $[(\epsilon_N, \sigma_N) ; (\epsilon_C, \sigma_C + \delta\sigma_C)]$, $[(\epsilon_N, \sigma_N) ; (\epsilon_C + \delta\epsilon_C, \sigma_C)]$, soit 16 simulations dans notre cas.

Le programme de calcul est compilé avec le compilateur PG-HPF version 4.1 sur un ordinateur pentium 4 1,9GHz avec 512 Mo de RAM. La durée moyenne d'une simulation est de 20 heures.

Pour chaque simulation, la période d'équilibrage n'est jamais inférieure à 1 000 000 de configurations et la période de production est de comprise entre 2,3 et $4,5 \cdot 10^6$ configurations.

Avec les charges ponctuelles issues de l'analyse MEP, les résultats de l'optimisation sont les suivants :

Charges MEP	ϵ_C/k_B (K)	ϵ_N/k_B (K)	σ_C (Å°)	σ_N (Å°)
Paramètres initiaux	51,200	37,300	3,3500	3,3100
1 ^{ère} optimisation	51,200	65,470	3,3500	3,3077
2 ^{ème} optimisation	50,677	65,470	3,5043	3,3077

Tableau 21. Valeurs optimales de paramètres (ϵ_N, σ_N) et (ϵ_C, σ_C) pour le groupe nitrile. Charges MEP

Avec les charges ponctuelles issues de l'analyse de Mülliken, les résultats de l'optimisation sont les suivants :

Charges Mülliken	ϵ_C/k_B (K)	ϵ_N/k_B (K)	σ_C (Å°)	σ_N (Å°)
optimisation	95,52	162,41	3,2183	3,5638

Tableau 22. Valeurs optimales de paramètres (ϵ_N, σ_N) et (ϵ_C, σ_C) pour le groupe nitrile. Charges Mülliken.

Comme l'indiquent les résultats ci-dessous, le jeu de paramètres obtenus avec les charges MEP donne les meilleurs résultats pour l'acétonitrile. Mais sa transférabilité n'est pas établie : son utilisation pour la prédiction d'équilibre liquide – vapeur du propionitrile n'est pas excellente.

Ceci a motivé une nouvelle recherche de paramètres, cette fois ci à partir de charges Mülliken. Les résultats sont un peu moins bon pour l'acétonitrile mais la transférabilité est remarquable pour le propionitrile et pour le n-butyronitrile.

Une explication possible de la non transférabilité du premier jeu avec les charges MEP se trouve dans la valeur numérique du paramètre σ_C qui est très élevé comparé aux valeurs de σ_C associées aux autres groupes chimiques carbonés du champ de force AUA4 (tableau 23) :

Groupe chimique AUA4	-CH₃	=CH₂	≡CH	-C charges MEP	-C charges Mülliken
σ_C (Å)	3,6072	3,4612	3,3625	3,5043	3,2183

Tableau 23. Comparaison des paramètres σ_C pour différents groupes chimiques carbonés dans le potentiel AUA4.

La valeur de σ_C pour le jeu avec les charges MEP est trop élevé alors qu'on pourrait s'attendre à avoir pour le diamètre de collision une valeur inférieure à celle de ≡CH, elle-même inférieure à celle de =CH₂ et de -CH₃.

4 - Résultats

a Propriétés d'équilibre liquide – vapeur et de la phase liquide

i. Jeu de paramètres avec la distribution de charge MEP

Charges MEP	expérience	simulation					
		Initial	Erreur (%)	Opt1	Erreur (%)	Opt2	Erreur (%)
ρ^{Liq} @ T1	803,00	800,62	0,296	811,40	1,046	799,25	0,467
ΔH^{vap} @ T1	34176,25	32219,97	5,724	34541,97	1,070	34838,97	1,939
ρ^{Liq} @ T2	613,3691	573,54	6,493	619,02	0,921	619,15	0,942
ΔH^{vap} @ T2	25120,80	19807,60	21,151	23647,55	5,865	24360,64	3,026
$\ln P^{\text{sat}}$ @ T2	13,5007	14,2866	5,821	13,8663	2,708	13,7751	2,032
ρ^{Liq} @ T1'	795,97	791,02	0,622	808,03	1,515	795,03	0,118
ΔH^{vap} @ T1'	33039,35	31586,94	4,396	34126,94	3,292	34303,94	3,828
ρ^{Liq} @ T2'	583,197	527,42	9,564	581,55	0,282	586,77	0,613
ΔH^{vap} @ T2'	23465,86	16456,10	29,872	21363,76	8,958	22547,03	3,916
$\ln P^{\text{sat}}$ @ T2'	13,8934	14,6636	5,544	14,2888	2,846	14,2149	2,314
Erreur moyenne (%)			8,948		2,850		1,920

Tableau 24. Comparaison des propriétés physico-chimiques de l'acétonitrile prédite dans l'ensemble de Gibbs (T2 = 433.15 K, T2' = 453.15 K) et isobare-isotherme (T1 = 273.15 K, P1 = 0.0037 MPa et T2= 298 K, P2 = 24.714 MPa) avec les valeurs expérimentales au cours de la procédure d'optimisation . Analyse de charge MEP

T° (K)	P (MPa)	ρ^{sim} (kg.m ⁻³)	ρ^{exp} (kg.m ⁻³)	Erreur (%)
287.987	45.836	818.97 (2.03)	819.57	0.07
298.405	24.714	795.03 (1.34)	795.97	0.12
325.809	4.1317	749.30 (2.79)	750.41	0.15
327.577	60.236	787.82 (2.13)	794.06	0.79
398.150	36.087	715.25 (3.08)	710.59	0.66
410.140	24.826	679.26 (2.81)	685.00	0.84
435.196	7.5078	609.65 (3.23)	625.75	2.57
464.279	10.414	595.25 (2.93)	593.80	0.24

Tableau 25. Comparaison des masses volumiques expérimentales et calculées pour l'acétonitrile. Analyse de charges MEP

Dans ce tableau, la notation 818,97(2,03) indique que la valeur moyenne est égale à 818,97 et que l'erreur statistique (équation 66) est égale à 2,03

T° (K)	ρ^{Vap} (kg.m ⁻³)	ρ^{Liq} (kg.m ⁻³)	P _{sat} (kPa)
350.00	2.118(347)	728.72(2.60)	123.33(15.39)
433.15	14.609(977)	619.15(4.41)	960.41(46.30)
443.15	17.458(554)	608.11(2.80)	1215.00(40.20)
453.15	21.956(1.494)	586.77(3.52)	1491.00(97.83)
463.15	23.101(837)	564.49(3.07)	1626.00(54.64)
500.00	50.804(1.601)	506.79(2.30)	3046.00(86.11)
520.00	74.315(2.408)	440.48(7.10)	4140.00(107.70)

Tableau 26. Prédiction des masses volumiques liquide et vapeur par simulation moléculaire dans l'ensemble de Gibbs. Analyse de charges MEP

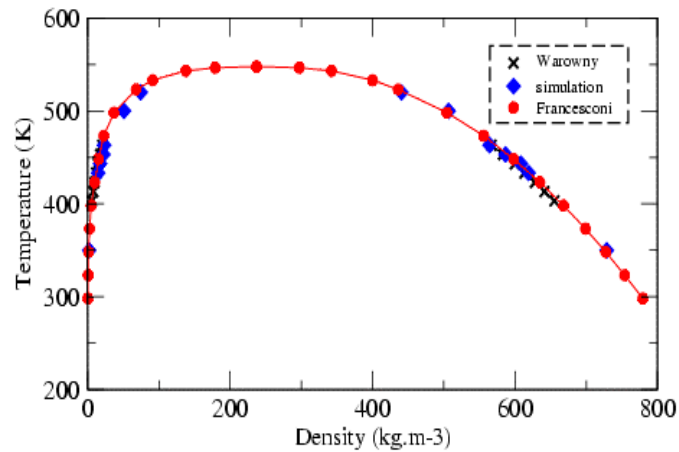


Figure 65. Courbes d'équilibre liquide – vapeur simulée et expérimentales (Francesconi et al., 1975 et Warowny 1994) pour l'acétonitrile. Analyse de charges MEP

Le premier commentaire lié à ces tableaux de résultat et figures est que la procédure d'optimisation permet effectivement de trouver un couple de paramètres permettant de reproduire avec une précision de moins de 2% les données expérimentales. L'écart le plus important est constaté pour les densités vapeurs.

Aucune méthode de prédiction ni aucune corrélation ne permet d'obtenir un tel résultat

ii. Jeu de paramètres avec la distribution de charge Mülliken

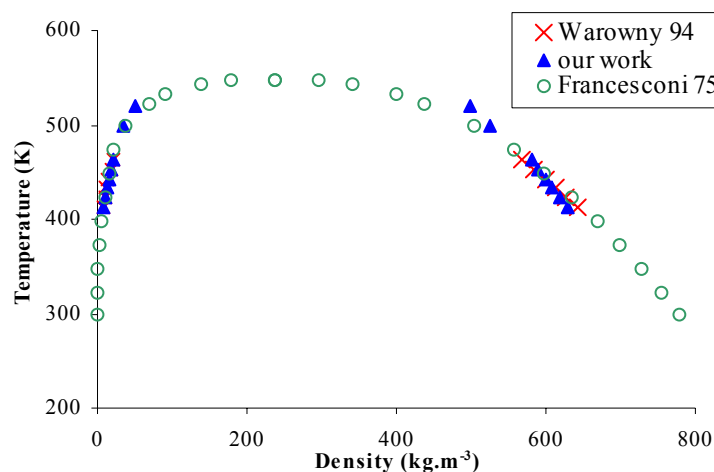


Figure 66. Courbes d'équilibre liquide – vapeur simulée et expérimentales (Francesconi et al., 1975 et Warowny 1994) pour l'acétonitrile. Analyse de charges Mülliken

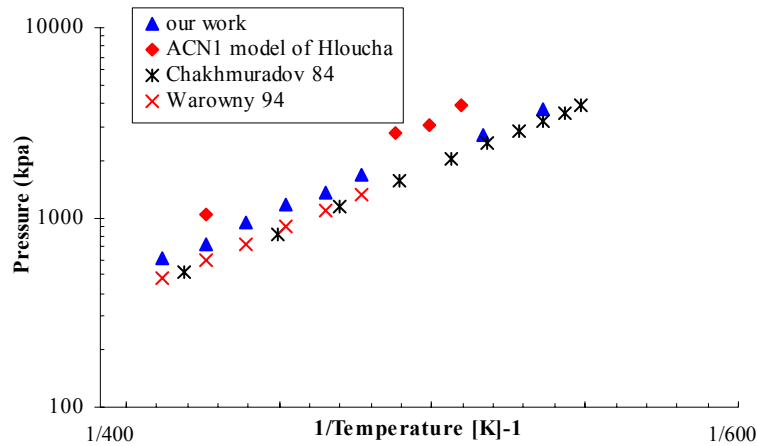


Figure 67. Pression de vapeur saturante

L'écart moyen entre les valeurs expérimentales et calculées est de 3,13% pour la densité vapeur et de 1,26% pour la densité liquide. Ces valeurs sont plus élevées que celles avec le jeu associé aux charges MEP ce que confirme la comparaison des pressions de vapeur saturante calculées avec les valeurs expérimentales. Elles restent bien meilleures que les simulations moléculaires de la littérature [HLO 94].

L'intérêt de ce jeu de paramètre avec les charges Mülliken réside dans sa transférabilité comme on le démontre après.

b Prédiction des coordonnées critiques

Les simulations au voisinage du point critique sont difficiles à converger car les fluctuations de la densité y sont importantes. Ainsi, au voisinage du point critique, les boîtes peuvent changer d'identité, et on ne peut plus faire de distinction entre liquide et vapeur (Figure 4). Ce phénomène est aussi rencontré lors de mesures expérimentales au voisinage du point critique, confirmant par là que la simulation moléculaire n'est pas qu'une technique de obtention de propriétés physico-chimiques mais aussi un outil de découverte comme toute expérience.

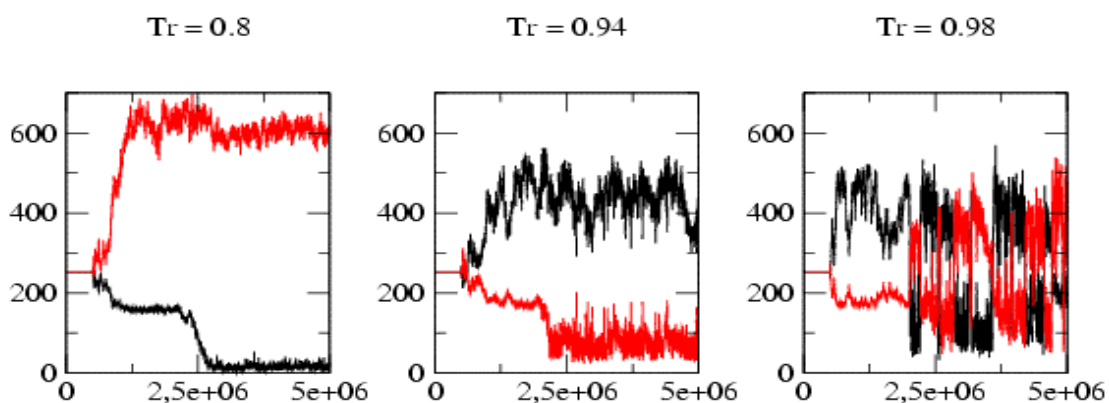


Figure 68. Evolution de la masse volumique en fonction du nombre de configuration au voisinage du point critique pour un fluide de Lennard Jones.

Pour l'acétonitrile, il est cependant possible d'estimer la position du point critique en utilisant la méthode proposée dans le livre de Frenkel et Smit p187. Les résultats obtenus sont représentés sur le Tableau 27.

	Expérience	DIPPR	simulation
T_c (K)	545.50	545.50	546.94
ρ_c (kg.m ⁻³)	237.10	237.28	242.70

Tableau 27. Coordonnées critiques de l'acétonitrile estimées et expérimentales [20]

On peut constater que la méthode utilisée surestime la température et la masse volumique critiques avec un écart acceptable pour la température. Notons aussi que même les valeurs expérimentales des données critiques diffèrent significativement d'un auteur à l'autre (Kratzke, 1985).

c Transférabilité du potentiel

i. Jeu de paramètres avec la distribution de charge MEP

Pour tester la transférabilité des paramètres énergétiques de Lennard Jones optimisés, nous prédisons par simulation dans l'ensemble isotherme isobare NPT la masse volumique liquide du propionitrile de formule chimique C₃H₅N. L'optimisation géométrique a été présentée avant. Les paramètres σ et ε du groupe -CH₂ et du groupe -CH₃ sont pris dans la base de données du modèle AUA4 [UNG 00]. Ceux du groupe nitrile (ε_N, σ_N) et (ε_C, σ_C) sont ceux du jeu de paramètres avec la distribution de charge MEP.

Les résultats obtenus sont comparés aux corrélations DIPPR à cause du manque de données thermodynamiques expérimentales sur cette molécule (tableau 28). L'erreur entre les valeurs simulées et calculées est supérieure à celle obtenue pour l'acétonitrile. Mais, elle reste voisine de 5%. Il est également qualitativement très supérieur à toutes les méthodes de prédiction de propriétés.

T°	(K)	P (MPa)	ρ^{sim} (kg.m ⁻³)	ρ^{DIPPR} (kg.m ⁻³)	Erreur (%)
290		1	753.46(2.80)	785.13	4.03
300		50	802.07(2.35)	775.55	3.42
320		35	757.48(1.41)	755.97	0.20
350		15	688.38(1.87)	725.35	5.10
400		25	640.21(1.90)	670.03	4.45

Tableau 28. Prédiction de la masse volumique liquide du propionitrile à l'aide du modèle optimisé pour l'acétonitrile avec l'analyse de charges MEP.

Cependant les tentatives pour prédire avec précision les propriétés de nitriles de masse moléculaire supérieure (n-butyronitrile) ne sont pas concluantes.

ii. Jeu de paramètres avec la distribution de charge Mülliken

La même procédure est employée mais cette fois, c'est la pression de vapeur saturante qui est sélectionnée pour tester la transférabilité car des données expérimentales de pression de vapeur saturante.

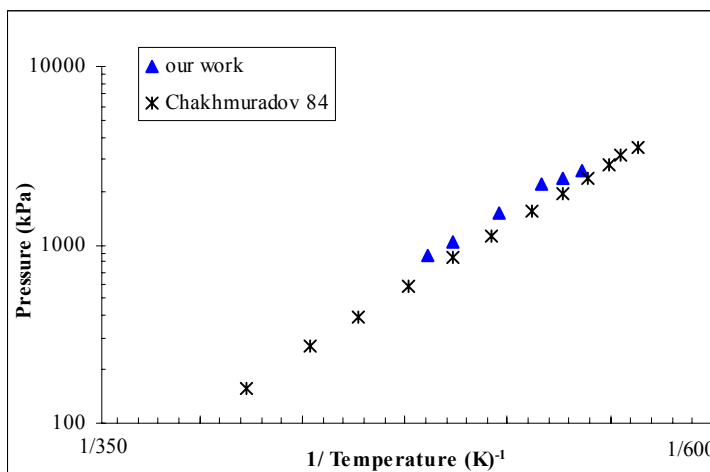


Figure 69. Pression de vapeur saturante – propionitrile. Charges Mülliken.

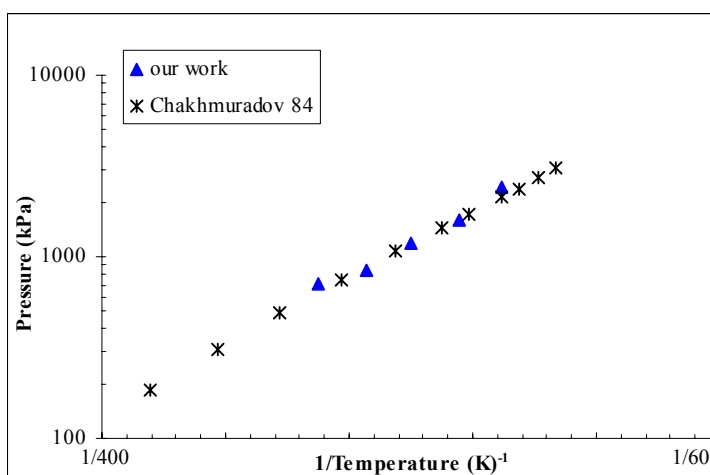


Figure 70. Pression de vapeur saturante – butyronitrile. Charges Mülliken.

Les figures 69 et 70 montrent que les valeurs prédites sont en bon accord avec les mesures expérimentales. De plus, il s'agit de vraies prédictions : aucun paramètre n'a été ajusté pour le propionitrile ou pour le n-butyronitrile.

La simulation moléculaire confirme ainsi son intérêt pour la prédiction de propriétés physico-chimiques avec une grande précision. Pour cela elle a besoin de champs de forces décrivant avec précision les interactions. La démarche qui s'impose et démontre sa pertinence est la création d'une banque de groupes chimiques à partir desquels on puisse composer toutes les molécules. C'est une démarche similaire qui avait été entreprise par le modèle de coefficient d'activité UNIFAC mais à la différence de ce dernier, les prédictions de la simulation moléculaire sont beaucoup plus précises. Depuis, UNIFAC a créé des groupes chimiques secondaires et même des groupes chimiques tertiaires pour tenir compte des innombrables particularités des molécules chimiques (isomères, conformères chaises / bateau du cyclohexane, cis-trans) que les modèles de simulations moléculaires intègrent naturellement.

5 - Références pour l'exemple n°2

- [BOU 02a] BOURRASSEAU E., P. UNGERER, A. BOUTIN, A. FUCHS. *Monte Carlo simulation of branched alkanes and long chain n-alkanes with anisotropic united atoms intermolecular potential*. Mol. Sim., 2002, 28(4), 317.
- [BOU 02b] BOURRASSEAU E., UNGERER P., BOUTIN A., *Prediction of Equilibrium Properties of Cyclic Alkanes by Monte Carlo Simulations – New Anisotropic United Atoms Intermolecular Potential – New Transfer Bias Method*. J. Phys. Chem. B, 2002, 106, 5483.
- [CHA 84] CHAKHMURADOV C.G., GUSEINOV S.O., Iz. Vys. Uc. Zav., 65-69, 1984 (in russian)
- [DEL 99] DELHOMMELLE J., G. GRANUCCI, V. BRENNER, P. MILLIE, A. BOUTIN, A.H. FUCHS, *A new method for deriving atomic charges and dipoles for alkanes: investigation of transferability and geometry dependence*, Mol. Phys., 1999, 97(10), 1117.
- [DEL 00] DELHOMMELLE J., C. TSCHIRWITZ, P. UNGERER, G. GRANUCCI, P. MILLIE, D. PATTOU, A.H. FUCHS, *Derivation of an Optimized Potential Model for Phase Equilibria (OPPE) for Sulfides and Thiols*, J. Phys. Chem. B, 2000, 104, 4745.
- [ERR 99] ERRINGTON J. R., A. Z. PANAGIOTOPOULOS, *A New Potential Model for the n-Alkanes Homologous Series*, J. Phys. Chem. B, 1999, 103, 6314.
- [FRA 75] FRANCESCONI A.Z., FRANCK E. U., LENTZ H., *Die PVT-daten des Acetonitrils bis 450°C und 2500 bar*, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 1975, 79, 897 (in German).
- [GOL 96] GOLDSTEIN E., BUYONG MA, LII J.H., ALLINGER N.L., *Molecular Mechanics Calculations (MM3) on Nitriles and Alkynes*. J. Phys. Org. Chem., 1996, 9, 191.
- [HLO 00] HLOUCHA M., SUM A.K., SANDLER S.I., *Computer Simulation of Acetonitrile and Methanol with ab-initio Based Pair Potential*. J. Chem. Phys., 2000, 113 (13), 5401.
- [JOR 84] JORGENSEN W. L., J. D. MADURA AND C. J. SWENSON. *Optimized Intermolecular Potential Functions for Liquid Hydrocarbons*. J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 6638.
- [KRA 85] KRATZKE H., MÜLLER S. *Thermodynamic properties of acetonitrile 2. (P, ρ, T) of saturated and compressed liquid acetonitrile*. J. Chem. Thermodynamics, 1985, 17, 151.
- [MAR 98] MARTIN M.G., AND J.I. SIEPMANN. *Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United Atom Description of n-Alkanes*. J. Phys. Chem. B, 1998, 102, 2569.
- [NAT 98] NATH S.K., F.A. ESCOBEDO AND J.J. DE PABLO. *On the Simulation of Vapor-Liquid Equilibrium for Alkanes*. J. Chem. Phys. 1998, 108, 9905.
- [TOX 90] TOXVAERD S.. *Equations of state of alkanes I*. J. Chem. Phys. 1990, 93, 4290.
- [TOX 97] TOXVAERD S.. *Equations of state of alkanes II*. J. Chem. Phys. 1997, 107, 5197.
- [UNG 00] UNGERER P.. *Optimisation of the anisotropic united atoms intermolecular potential for n-alkanes*. J. Chem. Phys., 2000, 112 (12), 5499.
- [WAR 94] WAROWNY W., *Volumetric and phase behavior of acetonitrile et temperatures from 363K to 463K*, J. Chem. Eng. Data, 1994, 39, 275.

IV - CONCLUSIONS

En conclusion, répétons le paragraphe sur l'utilité de la simulation moléculaire.

L'utilité de la simulation moléculaire est double :

- C'est un outil **d'obtention de données expérimentales numériques de qualité** qui, comme l'indique la figure 49, peuvent servir à

- tester des systèmes modèles. Aux incertitudes près, la comparaison des calculs de simulation moléculaire avec les données expérimentales permet de valider un système modèle (soit le modèle d'interaction énergétique soit la description de l'enceinte du système). Remarque : la conclusion d'une telle comparaison peut aussi être que d'autres phénomènes non énergétiques sont limitants et influencent tellement les résultats que la simulation moléculaire est inadaptée. L'exemple n°2 sur la prédiction des équilibres liquide – vapeur des nitriles par simulation moléculaire dans l'ensemble de Gibbs se situe dans le cadre de cette utilisation.
- tester des théories. En supposant que la théorie et la simulation moléculaire reposent sur le même système modèle (ex. un fluide homogène sans effet de bord avec des interactions intra et intermoléculaires), la comparaison des résultats théoriques et de simulation moléculaire permet de valider les hypothèses employées pour développer les équations de la théorie. L'exemple n°1 sur la prédiction des équilibres liquide – vapeur par les modèles UNIQUAC et WILSON avec calcul direct des paramètres d'interactions se situe dans le cadre de cette utilisation.
- C'est un outil d'étude à part entière : en qualité de technique d'expérimentation, elle permet de visualiser à l'échelle moléculaire des phénomènes et peut donc servir à **étudier des procédés et à développer ou à revisiter des théories, des modèles ou des paramètres de modèles**. Cet aspect peu répandu pour l'instant représente l'avenir de la simulation moléculaire et Génie des Procédés. Ainsi, la simulation moléculaire s'intègre dans la démarche multi-échelle du Génie des Procédés au même titre que d'autres outils d'étude empiriques ou numérique.

Deux indices confortent le formidable potentiel des outils de simulation moléculaire en Génie des Procédés :

- depuis mars 2001, le prestigieux *Journal of Chemical Engineering Data* accepte les articles contenant des résultats uniquement obtenus à partir de simulation numériques. Les données physico-chimiques sont indispensables à toutes les étapes de la vie d'un procédé, de la faisabilité, conception, dimensionnement à la construction, opération et démantèlement du procédé. Avoir la maîtrise des données est le point central de toute étude de procédés.
- Comme l'indique des auteurs réputés ; De Pablo J.J. et Escobedo F.A., 'Molecular Simulations in Chemical Engineering: Present and Future, *AIChE Journal*, 48 (12), 2716-2721, 2002 ; il n'y a pas de limitations 'techniques' à l'utilisation de la simulation moléculaire. Les problèmes de taille, d'échantillonnage, de qualité des modèles d'interaction énergétiques se résorbent de plus en plus grâce à l'amélioration de la puissance des ordinateurs, à l'invention de méthodes de Monte Carlo 'intelligentes' et à la combinaison de modèles quantiques mécanique moléculaire. En outre les limites 'physiques' (taille trop petite, température, pression) n'existent pas contrairement à ce qui se passe pour l'expérimentation vraie.

La simulation moléculaire est un outil d'expérimentation numérique qui a sa place dans la démarche multi-échelle du Génie des Procédés, en particulier pour l'étude des phénomènes liés à des interactions énergétiques. Il demande un investissement certain pour comprendre et maîtriser les concepts et les outils peu familiers en Génie des Procédés, mais le jeu en vaut la chandelle pour tous les avantages cités auparavant.

HABILITATION A DIRIGER LES RECHERCHES

Vincent GERBAUD

PARTIE C – Copie de quelques publications

Thèse

- R4 V. GERBAUD, N. GABAS, J. BLOUIN, S. VIDAL, M. MOUTOUNET, P. PELLERIN
Effet des polysaccharides du vin sur la cristallisation du bitartrate de potassium dans des solutions modèles et dans les vins.
Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin, 31 (2), 65-83, 1997

Années d'ATER

- R5 V. GERBAUD, D. PIGNOL, E. LORET, J.A. BERTRAND, Y. BERLAND, J.C. FONTECILLA-CAMPS, J.P. CANSELIER, N. GABAS, J.M. VERDIER
Mechanisms of Calcite Crystal Growth Inhibition by the N-terminal Undecapeptide of Lithostathine.
Journal of Biological Chemistry, 275 (2), 1057-1064, 2000
- R14 J.P. VORS, V. GERBAUD, N. GABAS, J.P. CANSELIER, N. JAGEROVIC, M.L. JIMENO, J. ELGUERO
The structure of the agrochemical fungicidal 4-Chloro-3-(3,5-dichlorophenyl)-1H-pyrazole, RPA 406194 and related compounds.
Tetrahedron, 59(4), 555-560, 2003

Contrat Elf sur la distillation hétéroazéotropique

- ChOuv1 V. GERBAUD, M. ALLIET-GAUBERT, X. JOULIA, M. PONS
Etude d'une unité de distillation hétérogène industrielle : analyse, modélisation et simulation.
Livre à paraître " Méthodes du Génie des procédés : études de cas",

Thèse d'Ivonne Rodriguez-Donis

- R8 RODRIGUEZ-DONIS, V. GERBAUD, X. JOULIA
Entrainer Selection Rules for the Separation of Azeotropic and Close Boiling Point Mixtures by Homogeneous Batch Distillation.
Ind. Chem. Eng. Res., 40 (12), 2729-2741, 2001
- R10 RODRIGUEZ-DONIS, V. GERBAUD, X. JOULIA
Heterogeneous Entrainer Selection Rules for the Separation of Azeotropic and Close Boiling Point Mixtures by Heterogeneous Batch Distillation.
Ind. Chem. Eng. Res., 40 (20), 4935-4950, 2001
- R12 RODRIGUEZ-DONIS, V. GERBAUD, X. JOULIA
Feasibility of Heterogeneous Batch Distillation Processes.
AIChE Journal, 48 (6), 1168-1178, 2002

Projet PAI BALATON – Hongrie

- R16 RODRIGUEZ-DONIS, V. GERBAUD, Z. LELKES, J. ACOSTA-ESQUIJAROSA, K. PAPP, E. REV, X. JOULIA, Z. FONYO
Separation of an Azeotropic Mixture by Heterogeneous Extractive Continuous Distillation.
Chemical Engineering Transactions, 3, 355-360, 2003

Projet CNRS / France – Cuba

- R18 RODRIGUEZ-DONIS, J. ACOSTA ESQUIJAROSA, V. GERBAUD, X. JOULIA
Heterogeneous Batch Extractive Distillation of Minimum Boiling Azeotropic Mixtures.
Accepté pour publication par *AIChE Journal*, 2003

Prélude au projet ADEME –Prosim

- R19 R. THERY, F. LLOVELL, X. MEYER, V. GERBAUD, X. JOULIA
Modelling of a dynamic multiphase flash: the positive flash. Application to the calculation of ternary diagrams.

Soumis à *AIChE Journal*, 2003

Thèse de Mohammed HadjKali

- R17 M.K. HADJ-KALI, V. GERBAUD, X. JOULIA, M. LAGACHE, A. BOUTIN, P. UNGERER, C. MIJOULE, C. DUFAURE
Prediction of liquid-vapor equilibrium by molecular simulation in the Gibbs ensemble: application to nitriles.
Chemical Engineering Transactions, 3, 1399-1404, 2003