

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE de PAU et des PAYS de l'ADOUR

**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES EXACTES ET DE
LEURS APPLICATIONS**

Par

Khaled BOUDJLIDA

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Génie des procédés.

**Méthodes d'optimisation numérique pour le calcul de stabilité
thermodynamique des phases**

Soutenance le 27 septembre 2012

Rapporteurs :

Jean-Noël Jaubert, Professeur des universités, Institut National Polytechnique de Lorraine Nancy

Nicolas Roche, Professeur des universités, Université d'Aix-Marseille

Devant la Commission d'examen formée de :

Jean-Noël Jaubert, Professeur des universités, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.

Nicolas Roche, Professeur des universités, Université d'Aix-Marseille.

Alain Graciaa, Professeur des universités, université de Pau et des Pays de l'Adour.

Dan Vladimir Nichita, Directeur de Recherche, CNRS, université de Pau et des Pays de l'Adour.

2012

Table de matières

Liste des figures	3
Liste des tableaux	7
Résumé	8
Abstract	10
Introduction	11

Chapitre 1	17
-------------------------	----

Calcul de stabilité thermodynamique.

1.1. Critère du plan tangent.	17
1.2. Modèle thermodynamique.	19
1.3. Condition d'un point stationnaire.	22
1.4. Singularités	
1.4.1. Limite de test de stabilité.....	24
1.4.2. Limite intrinsèque de stabilité.	25
1.4.3. Représentation et discussion.....	25
1.5. Méthode de substitution successive.	34
1.6. Méthode d'accélération de la convergence.	35
1.7. Méthode de Newton Raphson.....	36
1.8. Méthodes Quasi-Newton	38
1.9. Résultats	41

Chapitre 2	57
-------------------------	----

Calcul de stabilité au voisinage de singularités

2.1. Singularités	57
2.2. Valeurs propres.	57
2.3. Conditionnement	61
2.4. Fonctions coût modifiés	66
2.4.1. Calcul des dérivés de la fonction Φ^*	
a. Calcul du gradient de la fonction Φ^*	67
b. Hessienne de la fonction Φ^*	67
2.4.2. Calcul des dérivés de la fonction F	
a. Calcul du gradient de la fonction F.	68

b.	Hessienne de la fonction.....	69
2.5.	Résolution du problème de minimisation pour la fonction coût modifiée	80
2.6.	Résultats.....	81
2.6.1.	Mélanges synthétiques.....	81
2.6.2.	Mélanges réels	82
Chapitre 3	90
3.1.	Introduction.....	90
3.2.	Méthode d'optimisation globale de Tunneling.....	91
3.3.	Implémentation de la méthode de Tunneling.	92
3.3.1.	Phase de minimisation.	93
3.3.2.	Phase du tunneling : Les fonctions du Tunneling.	94
3.3.3.	Point initial pour la phase de tunneling.	97
3.3.4.	Pôle mobile.	98
3.3.5.	Conditions générales d'arrêt	99
3.4.	Minima au même niveau	100
3.5.	Choix des points pour la phase de tunnelisation	100
3.6.	Conditions générales d'arrêt	102
3.7.	Résultats	103
3.7.1.	Mélange binaire méthane - hydrogène sulfuré	104
3.7.2.	Mélange binaire méthane - propane	104
3.7.3.	Mélange binaire éthane - azote	105
3.7.4.	Mélange binaire méthane - dioxyde de carbone.....	105
3.7.5.	Mélange Y8.....	105
3.7.6.	Mélange ternaire méthane - éthane – azote	105
Conclusions et perspectives	110
Références	113

Liste des figures :

Figure 1.1 Enveloppe de phase, spinodale, *STLL* et point critique du mélange C_1/nC_{10} .

Figure 1.2 Comportement de la fonction *TPD1* entre la *STLL* et l'enveloppe de phase pour un mélange C_1/nC_{10} à $T=350$ K.

Figure 1.3 Comportement de la fonction *TPD2* à l'intersection de la spinodale (supérieure) pour le mélange C_1/nC_{10} à $T=350$ K.

Figure 1.4 Nombre d'itérations d'un calcul de stabilité de la phase vapeur, en fonction de la pression pour le mélange C_1/nC_{10} à $T=350$ K.

Figure 1.5 Nombre d'itérations d'un calcul de stabilité de la liquide, en fonction de la pression pour le mélange C_1/nC_{10} à $T=350$ K.

Figures 1.6 Fonction *TPD* modifiée pour un mélange binaire C_1/nC_{10} à $T=350$ K et $P=22.7$ bar:
a) *TPD* vs fraction molaire du méthane; b) *TPD* modifiée vs Y_1/Y_2

Figures 1.7 Fonction *TPD* modifiée pour un mélange binaire C_1/nC_{10} à $T=350$ K et $P=288.5$ bar :
a) *TPD* vs fraction molaire du méthane; b) *TPD* modifiée vs Y_1/Y_2

Figures 1.8 Fonction *TPD* modifiée pour un mélange binaire C_1/nC_{10} à $T=350$ K et $P=345.3$ bar:
a) *TPD* vs fraction molaire du méthane; b) *TPD* modifiée vs Y_1/Y_2 .

Figures 1.9 Fonction *TPD* modifiée pour un mélange binaire C_1/nC_{10} à $T=350$ K et $P=355.8$ bar :
a) *TPD* vs fraction molaire du méthane; b) *TPD* modifiée vs Y_1/Y_2

Figures 1.10 Fonction *TPD* modifiée pour un mélange binaire C_1/nC_{10} à $T=350$ K et $P=370$ bar :
a) *TPD* vs fraction molaire du méthane; b) *TPD* modifiée vs Y_1/Y_2 .

Figure 1.11 Enveloppe de phase, spinodale, *STLL* et le point critique du mélange *Y8*.

Figure 1.12 Enveloppe de phase, spinodale, *STLL* et le point critique du mélange *MY10*.

Figure 1.13 Comportement de la fonction *TPD* pour le mélange *Y8* à $T=335$ K.

Figure 1.14 Comportement de la fonction *TPD* pour le mélange *MY10* à $T=500$ K.

Figure 1.15 Norme du vecteur erreur d'un calcul, du mélange *Y8*, à $T=335$ K et $P = 10$. Bar.

Figure 1.16 Norme du vecteur erreur d'un calcul *SSI*, du mélange *Y8*, à $T=335$ K et $P = 73.82$ Bar.

Figure 1.17 Norme du vecteur erreur d'un calcul *SSI*, du mélange *Y8*, à $T=335$ K et $P = 215.56$ Bar.

Figure 1.18 Norme du vecteur erreur d'un calcul *SSI*, du mélange *Y8*, à $T=335$ K et $P = 225.24$ Bar.

Figure 1.19 Norme du vecteur erreur pour une *SSI* vs DEM du mélange *Y8*, à $T=335$ K et $P= 224.4$ bar, pour le mélange *Y8*, à $T=335$ K et $P= 224.4$ bar.

Figure 1.20 Nombre d'itérations du calcul de stabilité de la phase liquide avec une *SSI* vs *SSI-Newton*, pour le mélange *Y8*, à $T=335$ K $\varepsilon_{SSI} \approx 10^{-2}$.

Figure 1.21 Nombre d'itérations du calcul la stabilité pour la phase vapeur avec une *SSI* vs *SSI-Newton*, pour le mélange *Y8*, à $T=335$ K, $\varepsilon_{SSI} \approx 10^{-4}$.

Figure 1.22 Nombre d'itérations du calcul de stabilité de la phase liquide avec une *SSI* vs *SSI-Newton*, pour le mélange *MY10*, à T=500 K.

Figure 1.23 Nombre d'itérations du calcul de stabilité de la phase vapeur avec une *SSI* vs *SSI-Newton*, pour le mélange *MY10*, à T=500K.

Figure 1.24 Comportements de la norme du vecteur erreur, de la méthode de Newton avec des dérivées analytique vs numérique, pour le mélange *Y8*, à T=335 K, et P=10 bars.

Figure 1.25 Nombre d'itérations en BFGS, fonction de la pression pour *TPD1* à T=335 K, pour le mélange *Y8*.

Figure 1.26 Nombre d'itérations du calcul BFGS pour la *TPD2*, en fonction de la pression à T=335 K, pour le mélange *Y8*.

Figure 1.27 Nombre d'itérations pour un calcul BFGS de la *TPD1* vs la *TPD2*, pour le mélange *MY10*, à T=500 K.

Figure 1.28 Nombre d'itérations du calcul de stabilité de la phase vapeur avec *SSI* vs BFGS, pour le mélange *Y8*, à T=335 K.

Figure 1.29 Norme du vecteur erreur du BFGS pour le cas liquide P=10 bar et T=335 K.

Figure 1.30 Norme du vecteur erreur du BFGS pour le cas liquide à P=73.82 bar et T=335 K.

Figure 1.31 Norme du vecteur erreur du BFGS pour le cas liquide à P=215.56 bar et T=335 K.

Figure 1.32 Norme du vecteur erreur du BFGS pour le cas vapeur à P=10 bar et T=335 K.

Figure 1.33 Norme du vecteur erreur du BFGS pour le cas vapeur à P=224 bar et T=335 K.

Figure 1.34 Norme du vecteur erreur du BFGS pour le cas vapeur à P=226 bar et T=335 K.

Figure 2.1. Valeurs propres minimales de H_Y et H pour le mélange *Y8*, calcul cas vapeur à T=335 K.

Figure 2.2. Valeurs propres minimales de H_Y et H pour le mélange *Y8*, calcul cas liquide à T=335 K.

Figure 2.3. Valeurs propres minimales de H_Y et H pour le mélange *MY10*, calcul cas liquide à T=500 K.

Figure 2.4. Valeurs propres minimales de H_Y et H pour le mélange *MY10*, calcul cas liquide à T=500 K.

Figure 2.5 Conditionnement de H_Y pour le mélange *Y8*, calcul cas liquide à T=335K.

Figure 2.6 Conditionnement de la matrice H pour le mélange *Y8*, calcul cas liquide à T=335 K.

Figure 2.7 Conditionnement de H_Y pour le mélange *Y8*, calcul cas vapeur, à T=335 K.

Figure 2.8 Conditionnement de la matrice H pour le mélange *Y8*, calcul cas vapeur, à T=335 K.

Figure 2.9 Conditionnement de la matrice H_Y pour le mélange *MY10*, calcul cas liquide, à T=500 K.

Figure 2.10 Conditionnement de la matrice H pour le mélange *MY10*, calcul cas liquide, à T=500 K.

Figure 2.11 Conditionnement de la matrice H_Y pour le mélange *MY10*, calcul cas vapeur, à T=500 K.

Figure 2.12 Conditionnement de la matrice H pour le mélange *MY10*, calcul cas vapeur, à T=500 K.

Figures 2.13 Fonction Φ pour le mélange binaire C_1/nC_{10} à T=350 K et P=22.7 bar:

a) Φ vs fraction molaire du méthane; b) Φ vs Y_1/Y_2

Figures 2.14 Fonction Φ pour le mélange binaire C_1/nC_{10} à $T=350$ K et $P=288.5$ bar:

a) Φ vs fraction molaire du méthane; b) Fonction coût modifiée Φ vs Y_1/Y_2

Figures 2.15 Fonction Φ pour le mélange binaire C_1/nC_{10} à $T=350$ K et $P=345.3$ bar :

a) Φ vs fraction molaire du méthane; b) Fonction coût modifiée Φ vs Y_1/Y_2 .

Figures 2.16 Fonction Φ pour le mélange binaire C_1/nC_{10} à $T=350$ K et $P=355.8$ bar :

a) Φ vs fraction molaire du méthane; b) Fonction coût modifiée Φ vs Y_1/Y_2

Figures 2.17 Fonction Φ pour le mélange binaire C_1/nC_{10} à $T=350$ K et $P=370$ bar :

a) Φ vs fraction molaire du méthane; b) Fonction coût modifiée Φ vs Y_1/Y_2 .

Figures 2.18 Fonction F vs Y_1/Y_2 pour le mélange binaire C_1/nC_{10} à $T=350$ K et $P= 22.7$ bar :

a) F vs Y_1/Y_2 ; b) F vs β_1/β_2 .

Figures 2.19 Fonction F vs Y_1/Y_2 pour le mélange binaire C_1/nC_{10} à $T=350$ K et $P= 288.5$ bar :

a) F vs Y_1/Y_2 ; b) F vs β_1/β_2 .

Figures 2.20 Fonction F vs Y_1/Y_2 pour le mélange binaire C_1/nC_{10} à $T=350$ K et $P= 345.3$ bar :

a) F vs Y_1/Y_2 ; b) F vs β_1/β_2 .

Figures 2.21 Fonction F vs Y_1/Y_2 pour le mélange binaire C_1/nC_{10} à $T=350$ K et $P= 355.8$ bar :

a) F vs Y_1/Y_2 ; b) F vs β_1/β_2 .

Figures 2.22 Fonction F vs Y_1/Y_2 pour le mélange binaire C_1/nC_{10} à $T=350$ K et $P= 370$ bar :

a) F vs Y_1/Y_2 ; b) F vs β_1/β_2 .

Figure 2.23. Nombre d'itérations et nombre d'évaluations de la fonction et du gradient (nefg) pour le mélange Y8 à $T=335$ K. Minimisation de la fonction F avec Y variables indépendantes.

Figure 2.24a. Nombre d'itérations et nombre d'évaluations de la fonction et du gradient (nefg) pour le mélange Y8 à $T=335$ K. Minimisation de la fonction F avec β variables indépendantes.

Figure 2.24b. Nombre d'itérations et nombre d'évaluations de la fonction et du gradient (nefg) pour le mélange Y8 à $T=335$ K. Minimisation de la fonction F avec β variables indépendantes (détail).

Figure 2.25a. Nombre d'itérations et nombre d'évaluations de la fonction et du gradient (nefg) pour le mélange MY10 à $T=500$ K. Minimisation de la fonction F avec β variables indépendantes.

Figure 2.25b. Nombre d'itérations et nombre d'évaluations de la fonction et du gradient (nefg) pour le mélange MY10 à $T=500$ K. Minimisation de la fonction F avec β variables indépendantes (détail).

Figure 2.26. Enveloppe de phase, spinodale, *STLL* et point critique de l'huile.

Figure 2.27a. Nombre d'itérations et nombre d'évaluations de la fonction et du gradient (nefg) pour l'huile à $T=344.28$ K. Minimisation de la fonction F avec β variables indépendantes.

Figure 2.27b. Nombre d'itérations et nombre d'évaluations de la fonction et du gradient (nefg) pour l'huile à $T=344.28$ K. Minimisation de la fonction F avec β variables indépendantes (détail).

Figure 2.28 Enveloppe de phase, spinodale et *STLL* pour le gaz à condensat.

Figure 2.29a. Nombre d'itérations et nombre d'évaluations de la fonction et du gradient (nefg) pour le gaz à condensat à $T=398.15$ K. Minimisation de la fonction F avec β variables indépendantes.

Figure 2.29b. Nombre d'itérations et nombre d'évaluations de la fonction et du gradient (nefg) pour le gaz à condensat à $T=398.15$ K. Minimisation de la fonction F avec β variables indépendantes (détail).

Figure 3.1 L'idée de base de la méthode de Tunneling.

Figure 3.2 Génération de nouvelles estimations initiales faisables par le placement d'un pole et destruction du minimum déjà trouvé.

Figure 3.3 Tolérances pour la recherche de multiples minima au même niveau.

Liste des tableaux :

Tableau 1.1 Composition et paramètres binaires d'interaction du mélange *MY10*.

Tableau 2.2 Composition paramètres critiques et BIP non-nul du gaz à condensat.

Tableau 2.1 Composition, paramètres critiques et BIP non-nuls de l'huile.

Tableau 3.1 Mélange C_1/H_2S SRK-EOS à $P=40.53$ bar et $T=190$ K.

Tableau 3.2 Mélange C_1/C_3 SRKEOS à $p=100$ bar et $T=277.6$ K.

Tableau 3.3 Mélange C_2/N_2 PREOS à $p=76$ bar et $T=270$ K.

Tableau 3.4 Mélange: C_1/CO_2 PREOS à $p=60.8$ bar et $T=220$ K.

Tableau 3.5 Mélange $C_1/C_2/N_2$ PREOS à $p=76$ bar et $T=270$ K.

Tableau 3.6 Mélange Y8, initialisation cas vapeur.

Tableau 3.7 Mélange Y8, initialisation cas liquide.

Résumé

La modélisation des équilibres thermodynamiques entre phases est essentielle pour le génie des procédés et le génie pétrolier. L'analyse de la stabilité des phases est un problème de la plus haute importance parmi les calculs d'équilibre des phases. Le calcul de stabilité décide si un système se présente dans un état monophasique ou multiphasique ; si le système se sépare en deux ou plusieurs phases, les résultats du calcul de stabilité fournissent une initialisation de qualité pour les calculs de flash (Michelsen, 1982b), et permettent la validation des résultats des calculs de flash multiphasique. Le problème de la stabilité des phases est résolu par une minimisation sans contraintes de la fonction distance au plan tangent à la surface de l'énergie libre de Gibbs (« tangent plane distance », ou *TPD*). Une phase est considérée comme étant thermodynamiquement stable si la fonction *TPD* est non-négative pour tous les points stationnaires, tandis qu'une valeur négative indique une phase thermodynamiquement instable. La surface *TPD* dans l'espace compositionnel est non-convexe et peut être hautement non linéaire, ce qui fait que les calculs de stabilité peuvent être extrêmement difficiles pour certaines conditions, notamment aux voisinages des singularités. On distingue deux types de singularités : (i) au lieu de la limite du test de stabilité (stability test limit locus, ou *STLL*), et (ii) à la spinodale (la limite intrinsèque de la stabilité thermodynamique). Du point de vue géométrique, la surface *TPD* présente un point selle, correspondant à une solution non triviale (à la *STLL*) ou triviale (à la spinodale). Dans le voisinage de ces singularités, le nombre d'itérations de toute méthode de minimisation augmente dramatiquement et la divergence peut survenir. Cet inconvénient est bien plus sévère pour la *STLL* que pour la spinodale.

Le présent mémoire est structuré sur trois grandes lignes : (i) après la présentation du critère du plan tangent à la surface de l'énergie libre de Gibbs, plusieurs solutions itératives (gradient et méthodes d'accélération de la convergence, méthodes de second ordre de Newton et méthodes quasi-Newton), du problème de la stabilité des phases sont présentées et analysées, surtout du point de vue de leurs comportements près des singularités; (ii) Suivant l'analyse des valeurs propres, du conditionnement de la matrice Hessienne et de l'échelle du problème, ainsi que la représentation de la surface de la fonction *TPD*, la résolution du calcul de la stabilité des phases par la minimisation des fonctions coût modifiées est adoptée. Ces fonctions « coût » sont choisies de telle sorte que tout point stationnaire (y compris les points selle) de la fonction *TPD* soit converti en minimum global; la Hessienne à la *STLL* est dans ce cas positive définie, et non indéfinie, ce qui mène à une amélioration des propriétés de convergence, comme montré par plusieurs exemples pour des mélanges représentatifs, synthétiques et naturels. Finalement, (iii) les calculs de stabilité sont menés par une méthode d'optimisation globale, dite de Tunneling. La méthode de Tunneling consiste à détruire (en plaçant un pôle) les minima déjà trouvés par une méthode de minimisation locale, et à *tunneliser* pour trouver un point situé dans une autre vallée de la surface de la fonction coût qui contient un minimum

à une valeur plus petite de la fonction coût; le processus continue jusqu'à ce que les critères du minimum global soient remplis. Plusieurs exemples soigneusement choisis montrent la robustesse et l'efficacité de la méthode de Tunneling pour la minimisation de la fonction *TPD*, ainsi que pour la minimisation des fonctions coût modifiées.

Mots clef

Stabilité thermodynamique, fonction distance au plan tangent, convergence, nombre d'itérations, fonction coût, minimisation, optimisation globale, Tunneling.

Abstract

The thermodynamic phase equilibrium modelling is an essential issue for petroleum and process engineering. Phase stability analysis is a highly important problem among phase equilibrium calculations. The stability computation establishes whether a given mixture is in one or several phases. If a mixture splits into two or more phases, the stability calculations provide valuable initialisation sets for the flash calculations, and allow the validation of multiphase flash calculations. The phase stability problem is solved as an unconstrained minimisation of the tangent plan distance (*TPD*) function to the Gibbs free energy surface. A phase is thermodynamically stable if the *TPD* function is non-negative at all its stationary points, while a negative value indicates an unstable case. The *TPD* surface is non-convex and may be highly non-linear in the compositional space; for this reason, phase stability calculation may be extremely difficult for certain conditions, mainly within the vicinity of singularities. One can distinguish two types of singularities: (i) the stability test limit locus (*STLL*), and (ii) the intrinsic limit of stability (spinodal). Geometrically, the *TPD* surface exhibits a saddle point, corresponding to a non-trivial (at the *STLL*) or trivial solution (at the spinodal). In the immediate vicinity of these singularities, the number of iterations of all minimisation methods increases dramatically, and divergence could occur. This inconvenient is more severe for the *STLL* than for the spinodal.

The work presented herein is structured as follow: (i) after the introduction to the concept of tangent plan distance to the Gibbs free energy surface, several iterative methods (gradient, acceleration methods, second-order Newton and quasi-Newton) are presented, and their behaviour analysed, especially near singularities. (ii) following the analysis of Hessian matrix eigenvalues and conditioning, of problem scaling, as well as of the *TPD* surface representation, the solution of phase stability computation using modified objective functions is adopted. The latter are chosen in such a manner that any stationary point of the *TPD* function becomes a global minimum of the modified function; at the *STLL*, the Hessian matrix is no more indefinite, but positive definite. This leads to a better scheme of convergence as will be shown in various examples for synthetic and naturally occurring mixtures. Finally, (iii) the so-called Tunneling global optimization method is used for the stability analysis. This method consists in destroying the minima already found (by placing poles), and to *tunnel* to another valley of the modified objective function to find a new minimum with a smaller value of the objective function. The process is resumed when criteria for the global minimum are fulfilled. Several carefully chosen examples demonstrate the robustness and the efficiency of the Tunneling method to minimize the *TPD* function, as well as the modified objective functions.

Keywords

Thermodynamic stability, tangent plan distance function, convergence, iteration number, cost function, minimisation, global optimisation, Tunneling.

Introduction

Dans le domaine du calcul de réservoir et de la simulation numérique dans l'industrie pétrolière, le calcul des équilibres de phase est une étape cruciale, et un nombre considérable de calculs de stabilité y est requis.

Durant ces dernières décades, un effort particulier a été investi sur le développement de méthodes robustes et efficaces pour le calcul des équilibres de phase. Gibbs (1873) en a jeté les premières bases théoriques. Néanmoins, il a fallu attendre plus d'un siècle pour voir émerger les premiers modèles thermodynamiques probants, portés aussi par l'avènement de nouveaux outils informatiques, puissants et performants.

La minimisation de l'énergie libre de Gibbs décide si un système se sépare en deux ou plusieurs phases ; les résultats du calcul de stabilité fournissent une bonne initialisation pour les calculs de flash (détermination des fractions molaires du liquide et du gaz d'un mélange à une pression et température données). Donc, son utilisation dans l'initialisation du calcul de flash diphasique est tout à fait appropriée, car ils permettent la validation des résultats des calculs de flash multiphasique.

Etant donné la forme hautement non-linéaire et non-convexe (contenant différents minima locaux) de la fonction objective, ainsi que l'apparition de solutions non-physique, trouver les minima globaux de cette fonction objective n'est guère aisé. Les méthodes basées sur l'égalité des potentiels chimiques ne représentent que la condition pour le minimum de ces potentiels. Ces méthodes ne sont capables, par ailleurs de trouver qu'un seul minimum pour une initialisation donnée.

Ainsi sur le plan P-T, au voisinage immédiat de la courbe séparant les régions où le flash négatif a des solutions non-triviales (courbes appelée convergence locus, ou bien *CL*), la difficulté des calculs s'accroît considérablement. Citons encore, la courbe de la limite de test de stabilité (*STLL*), au-delà de laquelle (sur un plan P-T), il n'existe que des solutions triviales pour le problème de stabilité. Entre la *STLL* et l'enveloppe de phase, le minimum de la fonction objective prend des valeurs positives. La *STLL* est rencontrée pour les compositions de phases incipientes, et même les méthodes du second ordre (Newton, quasi-Newton) tendent à diverger en son très proche voisinage, car la matrice Hessienne devient non-définie. Finalement la limite intrinsèque de stabilité (Spinodale), qui est définie par une courbe à l'intérieur de l'enveloppe de phase, séparant les états métastables des états instables (des séparations de phases voient le jour). Les méthodes du premier ordre (type substitutions successives, *SSI*) tendent à diverger aux points de la spinodale.

Il existe dans la littérature deux approches principales : la méthode du point stationnaire (Michelsen 1982a), et la minimisation directe de la fonction *TPD* par des méthodes d'optimisation.

La première consiste dans la résolution d'un système non-linéaire pour deux types d'initialisation (phase incipiente liquide et vapeur). Donc, pour un cas diphasique, on n'aura besoin que de deux initialisations. La méthode ne garantit pas toujours la convergence vers la bonne solution, car c'est une approche qui n'est basée que sur une condition primaire pour la recherche du minimum (dérivées premières des potentiels chimiques). Par contre pour un cas multiphasique, un nombre d'estimations initiales égales au nombre de phases, n'est guère suffisant pour garantir la convergence vers le minimum global de la fonction *TPD*.

L'approche la plus connue pour le calcul des équilibres de phase est basée sur le critère des égalités de potentiels chimiques (Fussell 1979), et Fussell et Yanosik (1978) pour les calculs par des variables minimales en Newton Raphson. Sans oublier le travail remarquable de Michelsen (1982a, b), dont le formalisme pour le calcul de flash et de stabilité, et particulièrement la recherche de points stationnaires de la fonction de la distance du plan tangent (*TPD*), reste mémorable.

Le formalisme donné par Baker et al (1982) constitue la pierre angulaire du calcul de stabilité et des équilibres de phases. De fait, ils ont démontré qu'une condition nécessaire et suffisante pour la stabilité d'une phase est qu'aucun point de l'hyperplan tangent n'existe en dessous de la surface de l'énergie de Gibbs. Par conséquent, la stabilité peut être déterminée en identifiant le minimum global de la fonction *TPD*. Nghiem et al (1984) ont appliqué, et avec succès, le critère du plan tangent aux calculs des pressions et températures de saturation, à l'aide de différentes formulations de la méthode de Newton, ainsi qu'une *SSI*-quasi Newton. Whitson et Michelsen (1989) ont montré que le flash négatif correspondait à un point selle sur la surface de l'énergie de Gibbs. Silva et al (2003) ont introduit un algorithme qui consiste à résoudre un système de $(nc-1) \kappa$ quand $\kappa > nc$ (nc est le nombre de moles, κ et le nombre de phases), ou bien $\kappa.nc-1$ quand κ et nc sont tous deux supérieurs à trois. Tout en satisfaisant les équations du plan tangent, cette méthode ne nécessite pas la recherche de tous les points stationnaires. Car, selon les auteurs, la méthode converge vers la composition qui minimise l'énergie de Gibbs, en utilisant le point stationnaire qui est le minimum global de la fonction *TPD*.

Hoteit et Firoozabadi (2006) ont montré que la méthode de la réduction, avec des variables réduites, est supérieure en robustesse et rapidité à la méthode *SSI*-Newton et à la méthode quasi-Newton, avec des variables conventionnelles. Nichita et al (2007b) ont utilisé les variables réduites pour le calcul de la *CL* et de la *STLL*. En effet, ils ont obtenu les équations de la *CL* et de la *STLL*, en annulant les valeurs propres minimales de la matrice contenant les dérivées partielles secondes de l'énergie libre de Helmholtz, qui est évaluée à partir des compositions obtenues du flash négatif (pour la *CL*), et des compositions des phases incipientes résultantes du test de la stabilité de phase. Giovanoglou et al (2009) ont présenté un système de résolution d'équilibre de phase en 3 étapes, à l'aide des équations de van der Waals augmentées, et appliqué à des mélanges binaires non-azéotropiques. L'étape 1 consiste à définir, à température constante, la forme de la surface en pression, densité et

composition. En suite dans l'étape 2, le nombre de phase pouvant exister, à P et T données, est évalué. Finalement dans l'étape 3 on trouve la solution au problème, en commençant par la recherche de la condition nécessaire d'équilibre (égalité des potentiels), puis l'élimination des régions métastables, en comparant l'énergie libre de Gibbs des compositions qui se chevauchent. Et pour finir, la composition totale est fixée et est comparée à la composition d'équilibre.

Récemment, Mikyska et Firoozabadi (2012) ont étendu leurs travaux (Mikyska et Firoozabadi 2011) pour le calcul du flash à V, T et du nombre de moles constant. Ils ont proposé un algorithme pour la stabilité en V et T en utilisant l'énergie libre de Helmholtz (donc procédure indépendante de la pression). Cette méthode est basée sur une approche Newton avec line search, et combinée à un choix judicieux de variables initiales (la pression initiale est une combinaison linéaire des pressions de saturation et des compositions), permet un test de stabilité robuste et efficace.

L'autre approche consiste en des méthodes d'optimisation globale. Ces méthodes d'optimisation peuvent, à leur tour être extrêmement onéreuses en temps de calcul. Floudas (2000) a présenté une synthèse du domaine des méthodes d'optimisations déterministes, et s'est focalisé sur trois principales d'entre elles, à savoir : optimisation avec contrainte de fonction deux fois différentiables, optimisation avec la méthode mixed-integer, et finalement la localisation de toutes les solutions de systèmes non-linéaires avec contraintes. Les grandes lignes ainsi qu'un récapitulatif de ces méthodes ont été exposés.

Harding et Floudas (2000) ont, quant à eux, étendu le travail de Mc Donald et Floudas (1995), et ont ainsi présenté une méthode d'optimisation globale qui garantit, par une approche théorique, que le minimum global de la fonction *TPD* peut être déterminé. Teh et Rangaiah (2002) ont passé en revue trois méthodes d'optimisation globales pour la minimisation de l'énergie libre de Gibbs, deux d'entre elles sont des méthodes locales, et une est globale. La première est une méthode de minimisation linéaire avec contraintes, la deuxième est une minimisation linéaire assujetti à des bornes, et la troisième est une minimisation globale assujetti à des bornes. Ces méthodes ont été appliquées à des problèmes d'équilibre Vapeur-Liquide (EVL), Liquide-Liquide (ELL), et Vapeur-Liquide-Liquide (EVLL). Ces auteurs ont analysé des mélanges multi-composants, à l'aide des modèles thermodynamiques de PR et SRK. Leurs résultats montrent que la méthode de résolution, s'aidant du théorème des valeurs moyennes et de la projection de Wegstein, est tout à fait justifiée pour des calculs d'équilibre de deux phase, et n'ayant pas de minima locaux. Par contre pour les cas aux multiples minima, et trois phases à l'équilibre, les méthodes stochastiques, tel que les algorithmes génétiques couplés à la méthode des simplexes modifiés, sont plus appropriés.

Jalali et al (2008) ont étudié le comportement de la méthode de continuation à l'aide de la théorie de la bifurcation, pour entre autres, analyser la stabilité. Ils ont montré qu'un comportement non-convergent dans R^n , peut être transféré dans un domaine complexe, puis vers R^n , pour trouver la

solution adéquate. Ceci est d'un grand intérêt, car si l'approche globale montre qu'une solution satisfait à la condition d'égalité de potentiel est stable par rapport aux perturbations, alors on peut énoncer, et avec certitude, l'équilibre et la stabilité globale. Saber et Show (2008), ont contribué, grâce à la méthode dite DIviding RECTangles (DIRECT) de Jones et al (1993), à l'optimisation de six exemples d'équilibres de phase qui font référence dans la littérature. La convergence par la méthode DIRECT est assurée pour peu que la fonction objective soit bornée et à valeur dans R^n , ainsi que continue, ou du moins continue dans un voisinage de l'optimum. Rossi et al (2009) ont proposé une méthode pour trouver le minimum global de l'énergie de Gibbs, qui consiste en la discrétisation du domaine des fractions molaires, le nombre de dimensions de la grille étant égal au nombre de composants du mélange initiale. Dans cette approche, on considère le vecteur de composition comme étant une composition potentielle d'équilibre de phase, donc chaque scalaire de ce vecteur devient un paramètre du problème de minimisation. Celle-ci est considérée comme un problème de programmation linéaire dont les variables indépendantes sont le nombre de mole des phases concernées.

Mitsos et al (2009) ont établi un formalisme basé sur une méthode d'optimisation à deux niveaux, dont une de « bas » niveau, qui est imbriquée dans une autre méthode, dite de « haut » niveau. Cette dernière consiste en la minimisation des erreurs entre les prédictions du modèle et les mesures expérimentales d'une part. Et d'autre part assure l'optimalité de la solution globale, ce qui est d'un grand secours en cas de disparité modèle-expérimentation. Le bas niveau quant à lui, consiste en la satisfaction du critère du plan tangent de Gibbs, et est nécessaire car, autrement les prédictions du modèle peuvent induire en erreur (i.e. : confondre instabilités et séparations de phases). Les auteurs de ce travail ont sur tout étudié les ELL, mais le formalisme peut être étendu, selon les auteurs, à d'autres types d'équilibre. Par exemple, les données expérimentales des EVL, peuvent être combinés et ainsi produire de bonnes prédictions sur un large éventail sur le plan $P-T$. Les auteurs ont comparé les résultats de leur modèle à des données expérimentales pures, et ont ainsi démontré la robustesse de leur méthode. Nichita et al (2009b) ont développé une méthode de stabilité basée sur des critères isotherme-isochore. Ils ont ainsi résolu un problème de minimisation sans contraintes à l'aide de la méthode d'optimisation globale tunneling, de la fonction objective du critère du plan tangent, qui a été formulée en termes de l'énergie libre de Helmholtz. Pereira et al (2010) ont développé une formulation en $P-T$ de l'énergie libre de Helmholtz. L'algorithme proposé est basé sur une recherche locale et globale du minimum de la fonction objective. Cette procédure est particulièrement appropriée aux équations d'états d'ordre supérieur à 3, parce qu'elle ne nécessite guère le calcul des racines des propriétés du système, à T et P fixés. Zhang et al (2011) ont décrit des méthodes d'optimisation déterministes et stochastiques, ainsi que l'utilisation des deux approches pour l'analyse de stabilité et de la minimisation de l'énergie de Gibbs. Ces auteurs ont aussi produit une bonne comparaison entre

les méthodes stochastique et déterministes. Ils ont ainsi montré les facilités dans les initialisations et les calculs des équilibres de phase, que ce type de méthodes peut amener.

La présente thèse s'articule autour de trois chapitres principaux. Dans le chapitre 1 le critère du plan tangent dérivé de l'énergie libre de Gibbs sera présenté, ainsi que la fonction du plan tangent modifiée. Les modèles thermodynamiques les plus utilisés seront abordés, à savoir les équations d'états cubiques de Peng et Robinson et Soave-Redlich-Kwong. S'ensuit la définition de la condition d'un point stationnaire, qui nécessite l'estimation des dérivées des fonctions objectives. L'étude des singularités succédant à cela. En effet, leur étude est d'un grand intérêt, car en leur voisinage immédiat (*STLL* et spinodal), les méthodes numériques divergent. Plusieurs solutions itératives (méthode des substitutions successives, méthode d'accélération de la convergence, méthodes du second ordre, Newton et méthodes quasi-Newton) du problème de la stabilité des phases sont présentées et analysées, surtout du point de vue de leurs comportements près de ces singularités. Ceci sera détaillé par des courbes représentatives de la fonction du plan tangent et de la fonction modifiée, à l'endroit même des dites singularités, et en fonction d'un élément constituant d'un mélange. Et, en fin de chapitre, on exposera les résultats des calculs de stabilité de toutes ces méthodes appliquées à des mélanges synthétiques issus de la littérature (3 au total), dont les principales courbes caractéristiques sur un plan P - T seront aussi dévoilées. Et en fin de chapitre, des comparatifs entre les différentes méthodes de résolution étudiées, et sur différents points du plan P - T , seront exposés.

Le chapitre 2 sera consacré au calcul de stabilité au voisinage de singularités, par l'analyse des valeurs propres des systèmes non-linéaires, du conditionnement de la matrice Hessienne et de l'échelle du problème. Deux méthodes de conditionnement seront présentées, toutes deux basées sur l'analyse du critère du plan tangent, et une comparaison du conditionnement et des méthodes aux valeurs propres sera apportée. Nous introduirons ensuite pour les calculs de la stabilité des phases des fonctions coût modifiées. Ces dites fonctions (au nombre de deux) sont choisies de sorte que les points selles et les points stationnaires de la fonction TPD soient convertis en minima globaux. L'une des fonctions objectives utilisées (Stateva et Tsvetkov, 1994) a la particularité d'avoir de multiples minima globaux au même niveau (connu avec les valeurs de la fonction objective nulles). La matrice Hessienne exactement à la *STLL* est dans ce cas définie positive, et non indéfinie, ce qui mène à un progrès considérable des propriétés de convergence. Tout comme la fonction du plan tangent, on procédera à la minimisation des fonctions coût modifiées, ainsi qu'à leur représentation graphique. L'amélioration de la convergence sera explicitée par nombre d'exemples de calculs de stabilité, à savoir les mélanges synthétiques et d'autres naturels (un gaz à condensat et une huile lourde de la mer du nord).

Le chapitre 3 sera lui consacré aux calculs de stabilité thermodynamique par optimisation globale. La méthode choisie est la méthode du Tunneling, qui a la capacité de déterminer efficacement

de multiples minima au même niveau, et ne nécessite pas l'évaluation du gradient. Notre approche peut être résumée comme suit : trouver (i) tous les points stationnaires de la fonction objective, (ii) en s'aidant d'une des propriétés remarquable de la méthode du Tunneling, et (iii) en utilisant la fonction objective modifiée susmentionnée, qui s'avère être hautement indiquée pour exploiter la capacité intrinsèque de cette méthode. La méthode de Tunneling est initialisée par une phase de minimisation. Nous utilisons un BFGS (méthode quasi-Newton) à mémoire limitée. Puis, vient la phase de tunnelisation, où on compare, entre autres, notre approche à celle des fonctions de Tunneling classique et Tunneling exponentielle. Durant cette phase, on crée un pôle mobile, qui sert à détruire les minima déjà trouvés, par la méthode de minimisation locale. Le choix des points pour la phase de tunnelisation seront pris arbitrairement le long d'une direction de descente. A chaque fois qu'un pôle mobile est placé, la fonction tunneling est modifiée, et une direction de descente est calculée pour cette nouvelle fonction. Comme il se pourrait que cette méthode rencontre plusieurs minima au même niveau avant de trouver le niveau global, sitôt qu'un minimum à un niveau plus bas est trouvé, la méthode ne retrouvera plus un point avec une valeur plus importante de la fonction objective. Plusieurs exemples choisis dans la littérature montrent l'efficacité de cette méthode globale quant à la minimisation des fonctions « coût » modifiées.

Enfin, dans la conclusion, on présentera une rétrospective de nos travaux, ainsi que des extensions et des perspectives futures.

Chapitre 1

Calcul de la stabilité thermodynamique

1.1. Critère du plan tangent

Considérons n_i moles d'un mélange homogène de nc constituants à une température T et pression P . L'énergie libre de Gibbs d'un système monophasique (noté système I) est donnée par :

$$G^I(N, T, P) = \sum_{i=1}^{nc} N_i \mu_i(z, T, P) \quad (1.1)$$

$$\text{où } z_i = \frac{N_i}{\sum_{i=1}^{nc} N_i},$$

avec N_i : le nombre de mole du constituant i .

Le terme μ_i , désigne la potentiel chimique de la phase, et est défini par :

$$\mu_i(z, T, P) = \left. \frac{\partial G(N, T, P)}{\partial N_i} \right|_{N_{j \neq i}} \quad (1.2)$$

Considérons maintenant la formation, aux mêmes pressions et température, d'une petite quantité d'une seconde phase, avec un nombre de moles n , tel que $N \gg n$. Alors l'énergie libre de Gibbs du nouveau système (noté système II) devient :

$$G^{II} = G(n, T, P) + G^I(N - n, T, P) \quad (1.3)$$

où $G(n, T, P)$ et $G^I(N - n, T, P)$ sont les énergies libres de Gibbs des deux phases du système II

$$G^I(n, T, P) = \sum_{i=1}^{nc} n_i \mu_i(x, T, P), \quad (1.4)$$

$$\text{avec } x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{nc} n_i}$$

$$G(N - n, T, P) \approx G(N, T, P) - \sum_{i=1}^{nc} \left. \frac{\partial G}{\partial N_i}(\mathbf{n}) \right|_N = G(N, T, P) - \sum_{i=1}^{nc} n_i \mu_i(z, T, P) \quad (1.5)$$

où l'équation (1.5) est le développement de Taylor du premier ordre de $G(N - n, T, P)$ autour du point (N, T, P) (Firoozabadi 1998).

La variation de l'énergie libre de Gibbs est :

$$\Delta G = G^{II} - G^I \quad (1.6)$$

En combinant les équations (1.1), (1.2), (1.3) et (1.4), on obtient :

$$\Delta G = \sum_{i=1}^{nc} n_i [\mu_i(\mathbf{x}, T, P) - \mu_i(\mathbf{z}, T, P)] \quad (1.7)$$

Dans les calculs des équilibres de phase, il est pratique de travailler avec les fugacités plutôt que les potentiels chimiques.

Si nous divisons l'équation (1.7) par le nombre total de moles dans la nouvelle phase (n) :

$$\Delta g(x) = \frac{\Delta G}{n} = \sum_{i=1}^{nc} x_i [\mu_i(\mathbf{x}, T, P) - \mu_i(\mathbf{z}, T, P)] = RT \sum_{i=1}^{nc} x_i [\ln f_i(\mathbf{x}, T, P) - \ln f_i(\mathbf{z}, T, P)],$$

où f_i est la fugacité du constituant i définit par :

$$d\mu_i = RT d(\ln f_i) \Leftrightarrow \mu_i = \mu_i^0 + RT \left(\ln \frac{f_i}{f_i^0} \right) \Leftrightarrow \ln f_i = \ln f_i^0 + \left(\frac{\mu_i - \mu_i^0}{RT} \right), \quad (1.8)$$

où :

μ_i^0 est le potentiel chimique du corps pur i .

f_i^0 est la fugacité du corps pur i .

En introduisant les coefficients de fugacités dans (1.7), celle-ci devient :

$$\Delta g(x) = \sum_{i=1}^{nc} x_i [\ln x_i + \ln \varphi_i(\mathbf{x}, T, P) - \ln z_i - \ln \varphi_i(\mathbf{z}, T, P)] = D(\mathbf{x}). \quad (1.9)$$

Ici $D(\mathbf{x})$ est appelée la fonction distance du plan tangent, ou bien *TPD* (*Tangent Plane Distance*).

Géométriquement $D(\mathbf{x})$ n'est autre que la distance verticale de l'hyperplan tangent à la surface de l'énergie molaire de Gibbs (à la composition \mathbf{z}) à la surface de l'énergie à la composition \mathbf{x} .

La condition de stabilité n'est satisfaite que lorsqu'aucun point de l'hyperplan tangent n'existe au dessus de la surface de Gibbs.

Le mélange se sépare en deux phases, si l'énergie de Gibbs du mélange est plus petite que l'énergie de Gibbs du système monophasique $G(\mathbf{z})$.

- Si $\Delta G > 0$ pour toutes les valeurs possibles de \mathbf{x} alors l'état I est un état stable, et G^I ne peut pas être plus petite (G est un minimum global).
- Si $\Delta G < 0$ pour n'importe quelles valeurs de \mathbf{x} alors, l'état original est un état énergétique instable, et la phase unique va se diviser en plus d'une phase (2 ou plus).
- Si $\Delta G = 0$ le système est dit dans un état neutre.

La stabilité du mélange initial requiert que la *TPD* soit à son minimum global, d'où une condition nécessaire de stabilité est que $D(\mathbf{x}) \geq 0$ pour toutes les compositions \mathbf{x}_i (Baker et al 1982).

Le test de Michelsen est basé sur la localisation de la composition d'une seconde phase ayant un plan tangent parallèle à celui de la composition du mélange initial.

- Si l'un des plans est parallèle et au dessous du plan tangent du mélange, alors le mélange est instable, et va se scinder en, au moins, deux phases.

- Le mélange est stable, si tous les plans tangents des compositions sont au dessus du plan tangent du mélange, ou bien qu'il n'y ait aucune composition ayant un plan tangent parallèle au plan tangent du mélange.

Il est à noter toutefois que si le plan tangent d'une composition (différente bien évidemment du mélange) est au même niveau que le plan tangent du mélange, alors le mélange est à un point de bulle ou de rosée, et la deuxième phase est une phase émergente ($D(\mathbf{x}) = D(\mathbf{z})$).

1.2. Modèle thermodynamique

Les équations d'état sont des expressions analytiques reliant la pression P à la température T et au volume V d'un corps pur ou d'un mélange de composition connue. L'exemple le plus simple en est

l'équation d'état des gaz parfaits $p = \frac{RT}{v}$,

La première équation cubique a été proposée par van der Waals (1873)

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \quad (1.10)$$

où

$v = V/n$, est le volume molaire, et n est le nombre de moles du système,

a : est le paramètre d'attraction, $a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$,

b : est le co-volume ; il représente le volume minimum auquel on peut réduire le gaz,

$$b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c}.$$

R : est la constante des gaz parfaits. $R = 8.315 \text{ J/mol.K}$.

Les quantités P_c , T_c sont respectivement la pression critique et la température critique.

Par la suite, un très grand nombre de modifications à l'équation (1.10) ont été proposées (Martin 1979, Wei et Sadus 2000, Valderrama 2003), à commencer par celle de (Redlich et Kwong 1949), qui ont amenés une modification notable à l'expression de van der Waals, tout en maintenant le terme répulsif $\left(\frac{RT}{v-b}\right)$. Son expression est :

$$p = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a}{v(v+b)\sqrt{T}}. \quad (1.11)$$

Près d'un quart de siècle plus tard, Soave (1972) a amélioré (1.11) en remplaçant le terme

$\frac{a}{\sqrt{T}}$ par un terme plus général $a = a(T, \omega)$.

La forme finale est

$$p = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a(T)}{v(v+b)}. \quad (1.12)$$

où

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T^2}{P_c} a(T_r), \text{ avec } \Omega_a = 0,42748$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c}, \text{ avec } \Omega_b = 0,08664$$

$$a(T) = \left[1 + m \left(1 - \sqrt{T_r} \right) \right]^2. \quad (1.13)$$

Dans l'égalité précédente on a

$$m = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2, \quad (1.14)$$

où ω est le facteur acentrique.

On se réfère généralement à cette équation comme *SRK*.

La forme implicite de celle ci est

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0. \quad (1.15)$$

avec

$$A = \frac{ap}{R^2 T^2}. \quad (1.16a)$$

$$B = \frac{bp}{RT}. \quad (1.16b)$$

$$Z = \frac{pv}{RT}. \quad (1.17)$$

On a aussi un autre type d'équation proposée par Peng et Robinson (1976), notée *PR*, de forme explicite :

$$p = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)},$$

et de forme implicite :

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0. \quad (1.18)$$

Les valeurs de A et B dans (1.18) sont données par (1.16a) et (1.16b), où $\Omega_a = 0,45724$

et $\Omega_b = 0,0778$.

L'expression de $a(T)$ est la même que dans (1.13). La valeur de m est donnée par :

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2.$$

Les équations d'état de *SRK* et de *PR* sont les plus utilisées dans les calculs des équilibres de phase. Toutefois, ces deux équations (*SRK*, et *PR*) peuvent être déduites d'une forme plus générale (Martin 1979):

$$p = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a}{(v+\delta_1 b)(v+\delta_2 b)}. \quad (1.19)$$

La forme implicite de (1.39) est :

$$f(Z) = Z^3 + [(\delta_1 + \delta_2 - 1)B - 1]Z^2 + [A + \delta_1 \delta_2 B^2 - (\delta_1 + \delta_2)A(B+1)]Z - [AB + \delta_1 \delta_2 B^2(b+1)] = 0 \quad (1.20)$$

qui pour les valeurs de $\delta_1 = 0$ et $\delta_2 = 1$ correspond à l'équation de *SRK*.

Si $\delta_1 = 1 + \sqrt{2}$ et $\delta_2 = 1 - \sqrt{2}$, elle correspond à l'équation de *PR*.

Les règles de mélange de van der Waals sont utilisées pour les paramètres de l'équation d'état, (pour le paramètre d'attraction A et le covolume B) :

$$A = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} y_i y_j A_{ij}, \quad (1.21)$$

$$B = \sum_{i=1}^{nc} y_i B_i, \quad (1.22)$$

où

$$A_{ij} = (1 - C_{ij}) \sqrt{A_i A_j}; i, j = 1, nc \quad (1.23)$$

et C_{ij} sont les paramètres binaires d'interaction (*binary interaction parameter, Bip*).

$$A_i = \frac{\Omega_{ai} P_{ri}}{T_{ri}^2} \left[1 + m(\omega_i) (1 - \sqrt{T_{ri}}) \right]^2 \quad (1.24)$$

$$B_i = \frac{\Omega_{bi} P_{ri}}{T_{ri}} \quad (1.25)$$

On peut aussi re-écrire les équations d'état en fonction des coefficients de fugacités définis par :

$$\ln \varphi_i = \ln \frac{f_i}{P y_i} = -\frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left(\frac{\partial P}{\partial N_i} - \frac{RT}{V} \right) dV - \ln Z \quad (1.26)$$

En changeant l'ordre des opérateurs, on obtient :

$$\ln \varphi_i = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial}{\partial N_i} \int_{\infty}^V P dV \right) + \ln V \Big|_{\infty}^V - \ln Z \Rightarrow \varphi_i = \frac{f_i}{P y_i} \quad (1.27)$$

La formule générale des coefficients de fugacités est :

$$\ln \varphi_i = \ln \frac{f_i}{y_i p} = \frac{B_i}{B} (Z - 1) - \ln(Z - B) + \frac{A}{\Delta B} \left(\frac{B_i}{B} - 2 \frac{\Psi_i}{A} \right) \ln \left(\frac{Z + \delta_1 B}{Z + \delta_2 B} \right), \quad (1.28)$$

avec

$$\Psi_i = \sum_{j=1}^{nc} y_j A_{ij}$$

et

$$\Delta = \delta_1 - \delta_2$$

L'énergie de Gibbs molaire est :

$$g = \sum_{i=1}^{nc} y_i \ln \varphi_i(\mathbf{y}) = (Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{\Delta B} \ln\left(\frac{Z + \delta_1 B}{Z + \delta_2 B}\right) \quad (1.29)$$

Nous utiliserons dans les codes le formalisme généralisé (1.20 et 1.28).

1.3. Condition d'un point stationnaire

La fonction à minimiser est :

$$D(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{nc} x_i [\ln x_i + \ln \varphi_i(\mathbf{x}, T, P) - d_i(\mathbf{z}, T, P)] \quad (1.30)$$

avec

$$d_i(\mathbf{z}) = \ln z_i + \ln \varphi_i(\mathbf{z}, T, P) ; i=1, nc \quad (1.31)$$

Les conditions (contraintes) que doit satisfaire x_i sont :

$$\sum_{i=1}^{nc} x_i - 1 ; \quad (1.32a)$$

$$x_i \geq 0 \quad (1.32b)$$

Nous introduisons le Lagrangien afin de minimiser la fonction $D(\mathbf{x})$ avec la contrainte précédente :

$$L(\mathbf{x}, \lambda) = D(\mathbf{x}) - \lambda C(\mathbf{x}), \quad (1.33)$$

où

$$C(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{nc} x_i - 1, \quad (1.34)$$

et λ est un multiplicateur de Lagrange.

Les conditions qui doivent être vérifiées au minimum de la *TPD*, assujettie à ces contraintes, peuvent être dérivées du Lagrangien. Aux points stationnaires (minima, maxima, et points selles), ce dernier doit vérifier pour tout $j = [1, nc]$:

$$\left. \frac{\partial L(\mathbf{x}, \lambda)}{\partial x_j} \right|_{\lambda} = 0 \quad (1.35)$$

et

$$\left. \frac{\partial L(\mathbf{x}, \lambda)}{\partial \lambda} \right|_{\mathbf{x}} = 0 \quad (1.36)$$

L'équation (1.35) donne :

$$\sum_{i=1}^{nc} [\ln f_i(\mathbf{x}) - \ln f_i(\mathbf{z})] + \sum_{i=1}^{nc} x_i \frac{\partial \ln f(x_i)}{\partial x_j} = \lambda \quad (1.37)$$

L'équation (1.36) donne :

$$C(\mathbf{x}) = 0 \quad (1.38)$$

L'équation de Gibbs-Duhem à P et T constant donne :

$$\sum_i x_i \frac{\partial \ln f(x_i)}{\partial x_j} = 0 ; i = 1, nc$$

On déduit de l'équation (1.37) que :

$$\ln f_i(\mathbf{x}) - \ln f_i(\mathbf{z}) = \lambda \quad (1.39)$$

Ce qui implique que :

$$D(\mathbf{x}) = \sum_1^{nc} x_i [\ln f_i(\mathbf{x}) - \ln f_i(\mathbf{z})] = \sum_{i=1}^{nc} x_i \lambda = \lambda .$$

Par ailleurs, de la relation (1.39), on déduit que :

$$\ln x_i - \ln \varphi_i(\mathbf{x}) - d_i = \lambda \quad (1.40)$$

En posant $\ln x_i - \lambda = \ln(x_i e^{-\lambda}) = \ln Y_i$, l'équation (1.40) devient :

$$\ln Y_i + \ln \varphi_i(\mathbf{Y}) - d_i = 0 \quad (1.41)$$

Les nouvelles variables indépendantes Y_i peuvent formellement être identifiées comme des nombres

de moles, les fractions molaires correspondantes sont $x_i = \frac{Y_i}{\sum_j Y_j}$; $i = [1, nc]$

Les solutions de l'équation (1.40) sont des points stationnaires et la stabilité est vérifiée (i.e. : le mélange est stable) si toutes les solutions le sont pour $\lambda \geq 0$. A partir de cette nouvelle variable, Michelsen a proposé une formule modifiée (Michelsen 1982a)

$$D_{mod}(\mathbf{Y}) = 1 + \sum_{i=1}^{nc} Y_i [\ln Y_i + \ln \varphi_i(\mathbf{Y}) - d_i - 1] \quad (1.42)$$

La seule contrainte requise sur Y_i est que $Y_i > 0$.

Introduisant la fonction erreur e_i défini par le gradient de D_{mod} :

$$e_i = \frac{\partial D_{mod}(\mathbf{Y})}{\partial Y_i} ; i = 1, nc \quad (1.43)$$

Les points stationnaires de $D_{mod}(\mathbf{Y})$ correspondent aux solutions du système :

$$\frac{\partial D_{mod}(\mathbf{Y})}{\partial Y_i} = 0 ; i = 1, nc \quad (1.44a)$$

c'est-à-dire :

$$\ln Y_i + \ln \varphi_i(\mathbf{Y}) - d_i = 0 ; i = 1, nc \quad (1.44b)$$

Les dérivées partielles de l'équation d'erreur par rapport à Y_i , donnent la matrice Hessienne de D_{mod} :

$$H_{ij} = \frac{\partial e_i}{\partial Y_j} = \frac{\partial}{\partial Y_j} \left(\frac{\partial D_{mod}}{\partial Y_i} \right), \quad i, j=1, nc \quad (1.45)$$

On obtient ensuite :

$$\frac{\partial}{\partial Y_j} \left(\frac{\partial D_{mod}}{\partial Y_i} \right) = \frac{\delta_{ij}}{Y_i} + \frac{1}{Y_{tot}} \left[\frac{\partial \ln \varphi_i(\mathbf{x})}{\partial x_j} - \sum_{k=1}^{nc} \frac{\partial \ln \varphi_i(\mathbf{x})}{\partial x_k} x_k \right] \quad (1.46)$$

$$\text{avec } Y_{tot} = \sum_{i=1}^{nc} Y_i$$

En utilisant α_i comme nouvelles variables indépendantes (Michelsen 1982a) :

$$\alpha_i = 2\sqrt{Y_i} \quad (1.47)$$

Les dérivées premières et secondes de D_{mod} par rapport à α_i deviennent respectivement :

$$\frac{\partial D_{mod}}{\partial \alpha_i} = \frac{\partial D_{mod}}{\partial Y_i} \frac{\partial Y_i}{\partial \alpha_i} = \sqrt{Y_i} [\ln \varphi_i + \ln Y_i - d_i]; \quad i = 1, nc \quad (1.48)$$

Les éléments de la matrice Hessienne de D_{mod} sont donnés par :

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_i} \left(\frac{\partial D_{mod}}{\partial \alpha_j} \right) = \delta_{ij} + \sqrt{Y_i Y_j} \frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial Y_j} + \frac{1}{2} \delta_{ij} [\ln \varphi_i(\mathbf{x}) + \ln Y_i - d_i]; \quad i, j= 1, nc \quad (1.49)$$

De (1.48), nous déduisons que le dernier terme de (1.49) s'annule aux points stationnaires. Donc (1.49) devient à la solution :

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_i} \left(\frac{\partial D_{mod}}{\partial \alpha_j} \right) = \delta_{ij} + \sqrt{Y_i Y_j} \frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial Y_j} \quad i, j = 1, nc. \quad (1.50)$$

Remarquons ici que les points stationnaires de la fonction $D_{mod}(\mathbf{Y})$ correspondent à ceux de $D(\mathbf{Y})$, d'une part, et d'autre part $D(\mathbf{Y})$ et $D_{mod}(\mathbf{Y})$ ont le même signe aux points stationnaires. Par conséquent, afin de déterminer si le mélange est stable, il suffit de vérifier que $D_{mod}(\mathbf{Y})$ est positive pour tous les points stationnaires.

1.4. Singularités

1.4.1. Limite du test de stabilité

La courbe de limite de test de stabilité (ou Stability Test Limit Locus, *STLL*) est une propriété importante des diagrammes de phases des systèmes multi composants.

L'importance de cette limite réside dans le fait que en son voisinage, la divergence peut se produire, et le nombre d'itérations s'accroît considérablement, comme symbolisé sur la **Figure 1.4**

(pic d'itération à $P=355.8$ bar), ce qui rend cette région extrêmement difficile pour les tests de stabilité (Nichita et al 2007a).

- A pression et température supérieures à celles de la *STLL*, il n'existe que la solution triviale au problème de stabilité. C'est pourquoi, la *STLL* est aussi appelée la limite du plan tangent parallèle.
- Entre la *STLL* et l'enveloppe de phase, la *TPD* prend des valeurs positives (**Figure 1.2**).
- Dans la région monophasique, la *STLL* borne la zone de test de stabilité où des solutions positives non triviales existent.

1.4.2. Limite intrinsèque de stabilité (spinodale)

La spinodale est définie comme étant la courbe séparant la région métastable de la région intrinsèquement instable sur un diagramme de phase (dans un plan P - V , ça correspond à : $\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T = 0$).

A l'intérieur de la spinodale, la phase n'est pas stable ($TPD < 0$), et une séparation de phase a lieu. Entre la spinodale et l'enveloppe de phase (région métastable), la moindre perturbation (rajout d'une phase incipiente) fait séparer les phases (Heidemann et Khalil, 1980). Selon qu'on se trouve, sur un diagramme de phase ; du côté de la courbe de liquide saturé ou de la courbe de vapeur saturée, le mélange est respectivement, dans un état de liquide surchauffé ou de la vapeur saturée. Tout au long de la spinodale, le nombre d'itération s'accroît considérablement.

A l'intérieur de la spinodale, il existe deux minima négatifs de la fonction *TPD* (**Figure 1.4**, pic d'itération à $P=22.7$ bar).

1.4.3. Représentation et discussion

On considère un mélange C_1/nC_{10} , dont la composition est : 80% de CH_4 et 20% de C_{10} . L'équation d'état utilisée est celle de Peng et Robinson avec le paramètre d'interaction binaire $C_{12}=0.033(=C_{21})$.

L'enveloppe de phase du mélange, ainsi que la *STLL*, la spinodale et le point critique sont représentés sur la **Figure 1.1**.

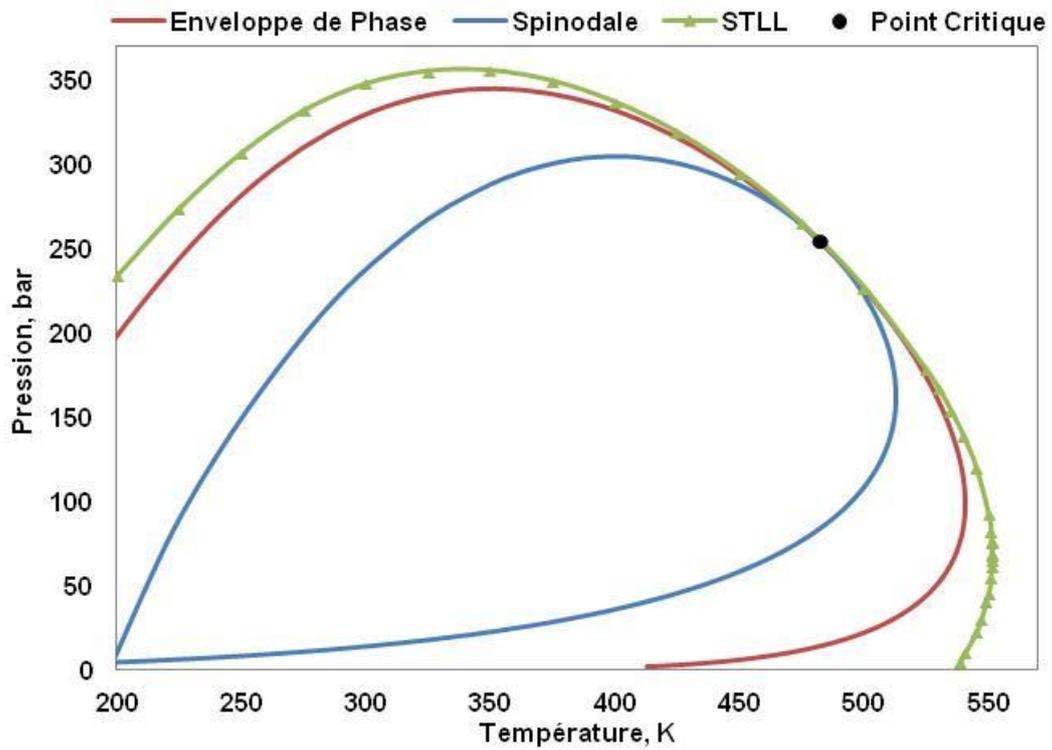


Figure 1.1 Enveloppe de phase, spinodale, *STLL* et point critique du mélange C_1/nC_{10} .

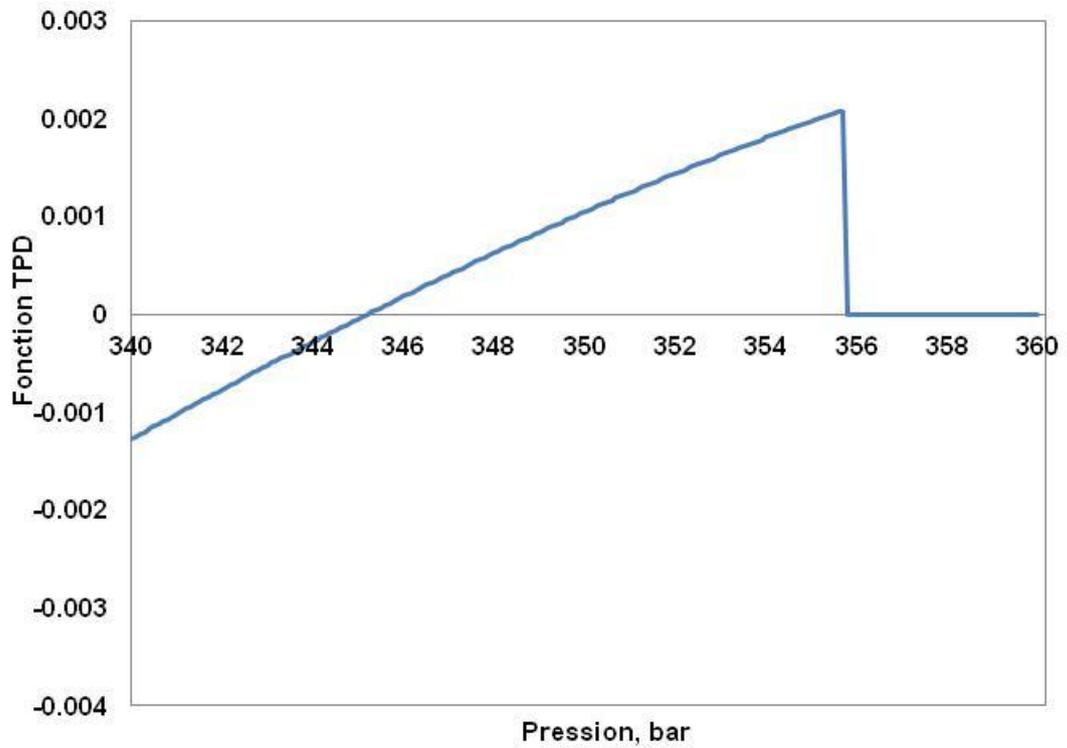


Figure 1.2 Comportement de la fonction *TPD1* entre la *STLL* et l'enveloppe de phase pour un mélange C_1/nC_{10} à $T=350$ K.

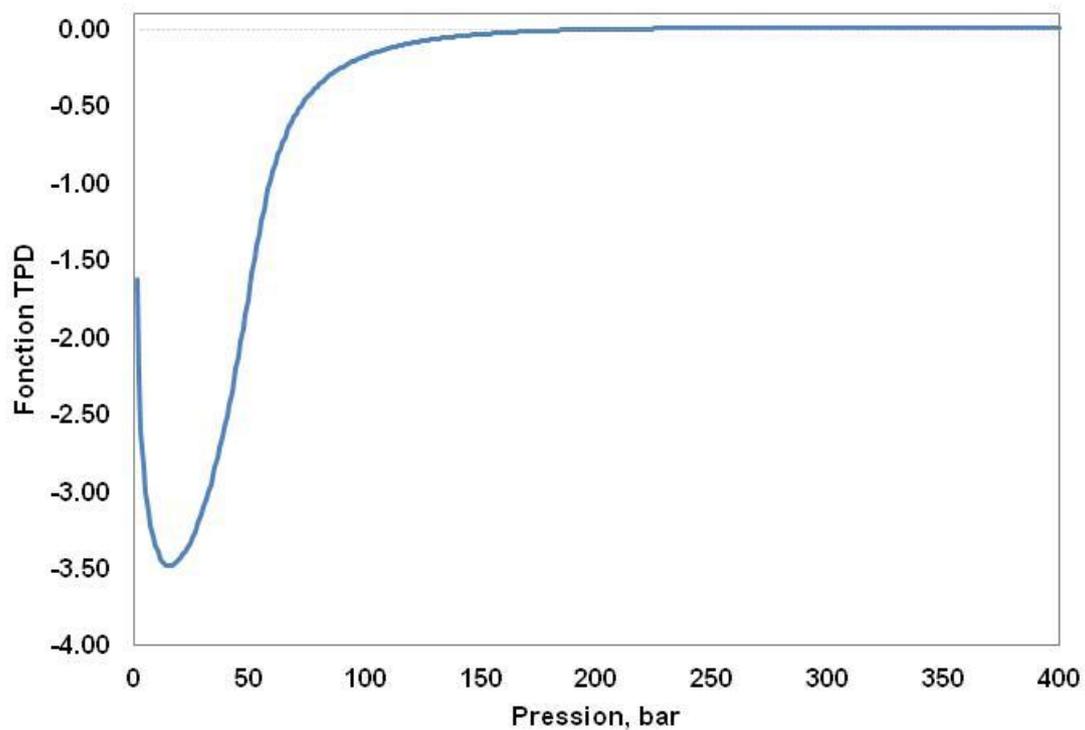


Figure 1.3 Comportement de la fonction $TPD2$ à l'intersection de la spinodale (supérieure) pour le mélange C_1/nC_{10} à $T=350$ K.

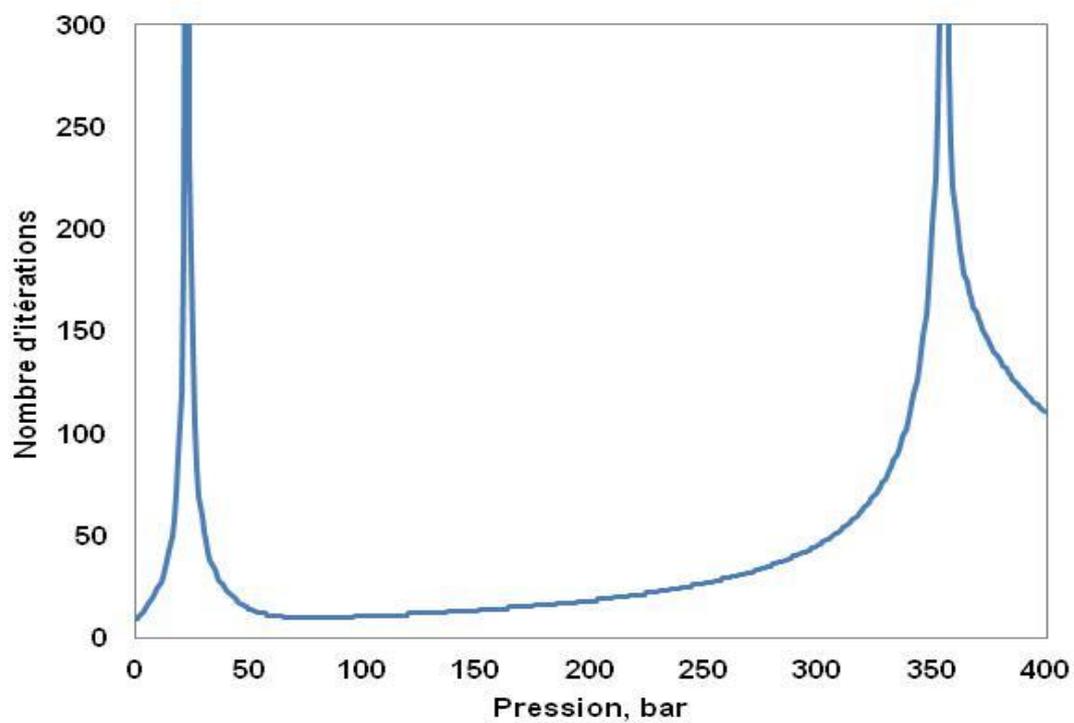


Figure 1.4 Nombre d'itérations d'un calcul de stabilité de la phase vapeur, en fonction de la pression pour le mélange C_1/nC_{10} à $T=350$ K.

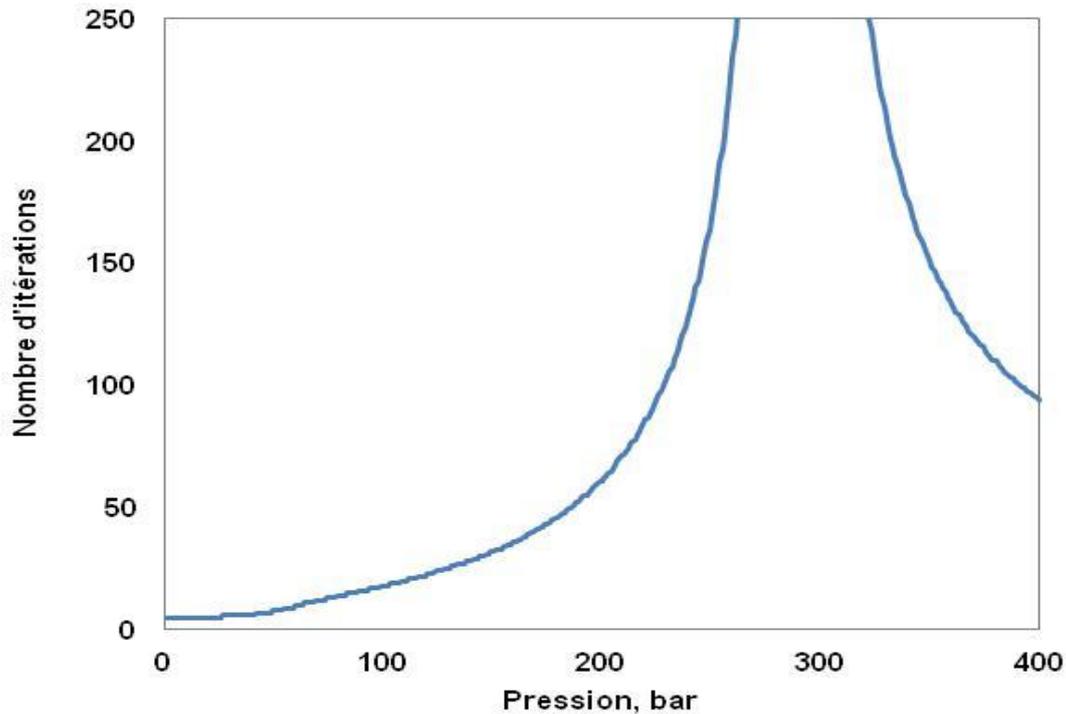


Figure 1.5 Nombre d'itérations d'un calcul de stabilité de la liquide, en fonction de la pression pour le mélange C_1/nC_{10} à $T=350$ K.

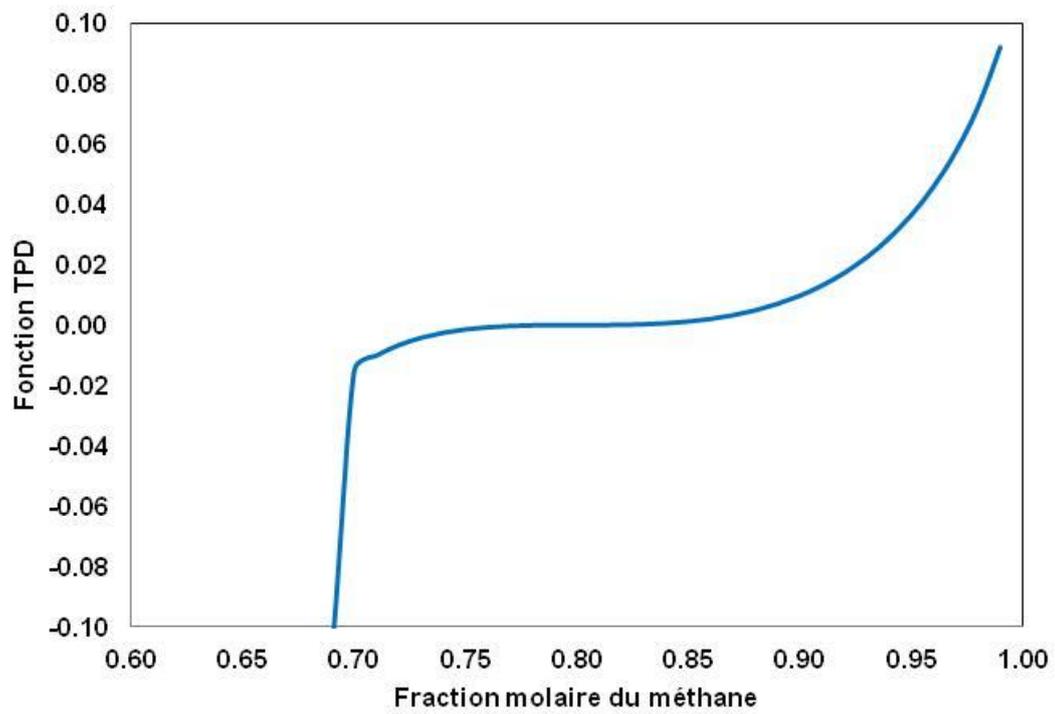
Les **Figures 1.6-1.10** représentent le calcul du comportement de la fonction TPD du mélange binaire C_1/nC_{10} , à $T=350$ K et à certaines pressions remarquables :

- Pressions avec l'intersection de la spinodale : $P=22.7$ bar et 288.4 bar (**Figure 1.6 a-b** et **1.7 a-b**).
- Pression de saturation (de bulle): $P= 345.3$ bar (**Figure 1.8 a-b**).
- Pression à la $STLL$: $P=355.8$ bar, un point selle peut être observé (**Figure 1.9 a-b**).
- Pression loin de la $STLL$: $P=370$ bar, disparition du point d'inflexion de la fonction TPD avec l'accroissement de la pression (**Figure 1.10 a-b**).

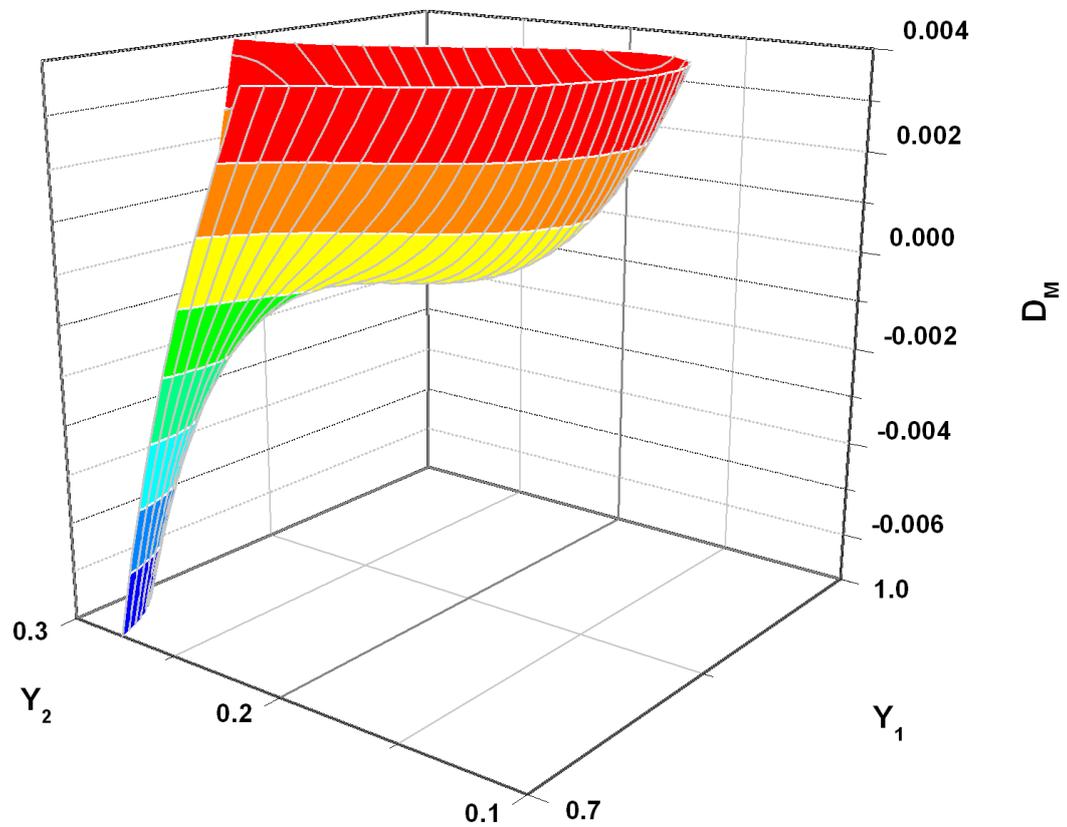
On peut distinguer sur un plan T - P , pour le test de stabilité d'un système diphasique, différentes régions (Nichita et al 2007a) :

- A l'intérieur de la limite intrinsèque de stabilité (spinodale), la fonction TPD prend deux valeurs minimales négatives.
- Entre la spinodale et l'enveloppe de phase, on remarque deux valeurs : la première est une valeur minimale négative, et la seconde correspond à la solution triviale $x = z$.
- Sur l'enveloppe de phase les deux minimas (l'un trivial, l'autre non trivial) correspondent à la valeur nulle de la TPD (**Figure 1.8 a-b**).
- Entre la $STLL$ et l'enveloppe de phase, un minimum est trivial et l'autre est positif.
- Exactement à la $STLL$, le point stationnaire non trivial devient un point selle (**Figure 1.9a-b**).
- Comme mentionné précédemment, à l'extérieur de la $STLL$, la seule solution est la solution triviale.

(a)

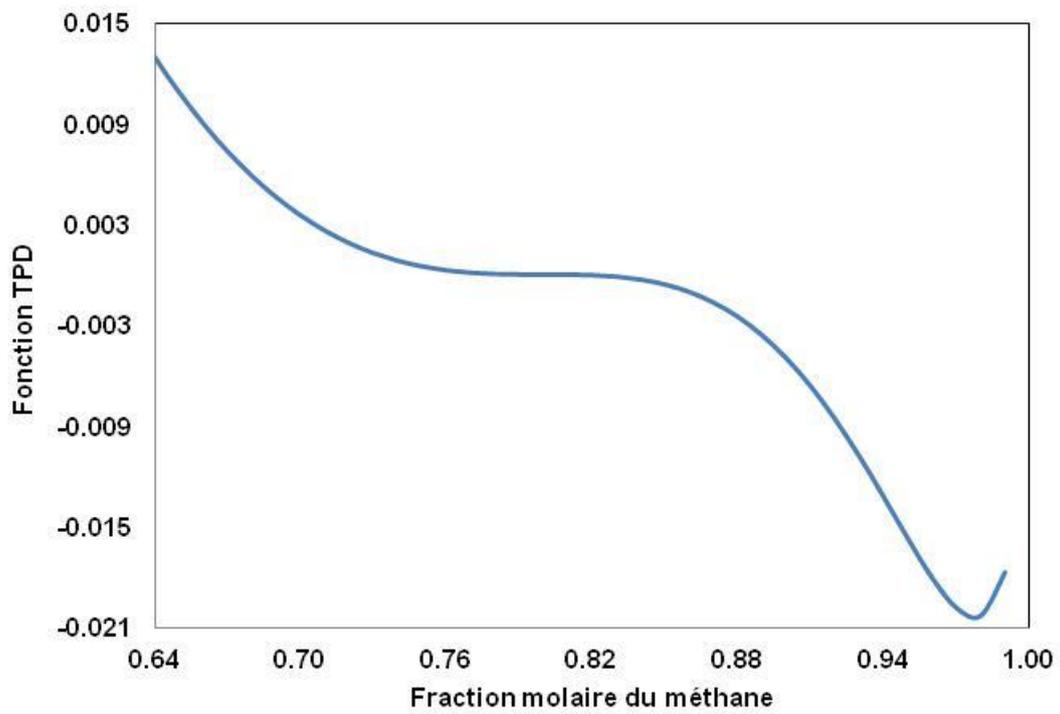


(b)

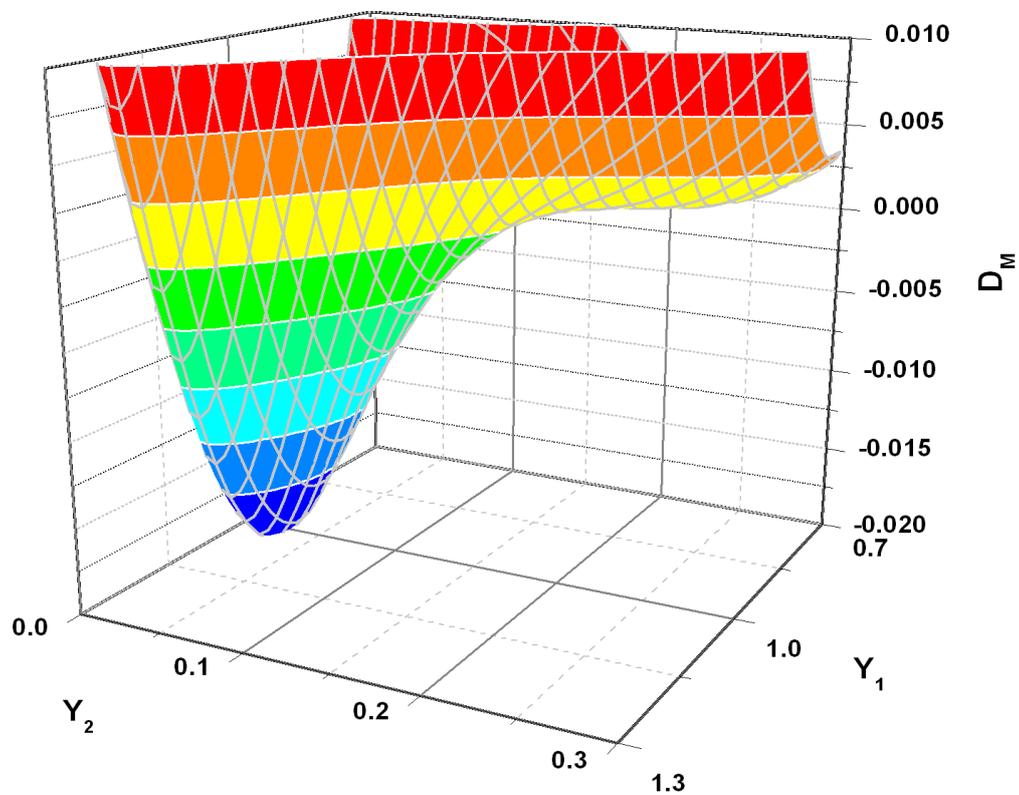


Figures 1.6 Fonction *TPD* modifiée pour un mélange binaire C1/nC10 à T=350 K et P=22.7 bar:
a) *TPD* vs fraction molaire du méthane; b) *TPD* modifiée vs Y_1/Y_2

(a)

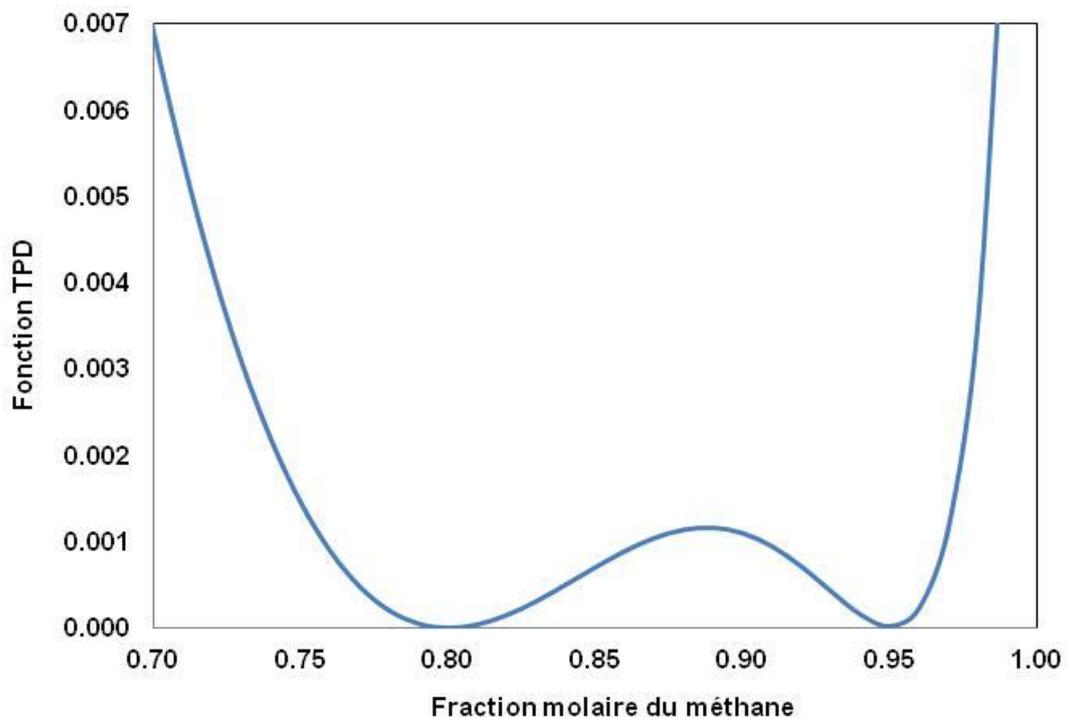


(b)

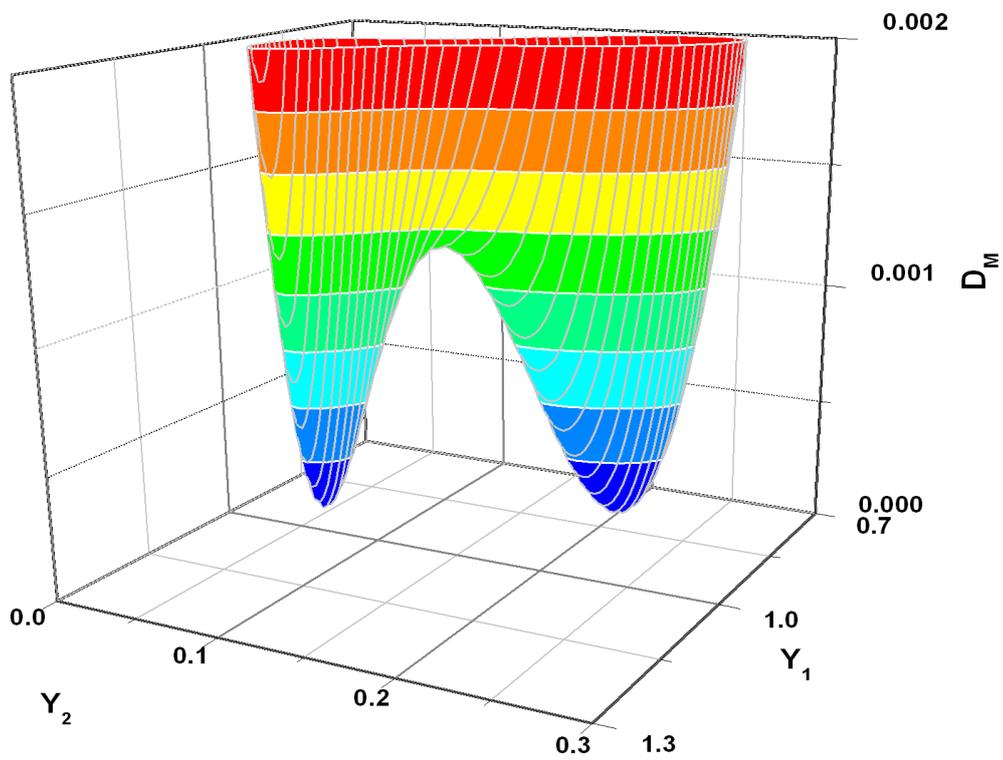


Figures 1.7 Fonction *TPD* modifiée pour un mélange binaire C_1/nC_{10} à $T=350$ K et $P=288.5$ bar :
a) *TPD* vs fraction molaire du méthane; b) *TPD* modifiée vs Y_1/Y_2

(a)



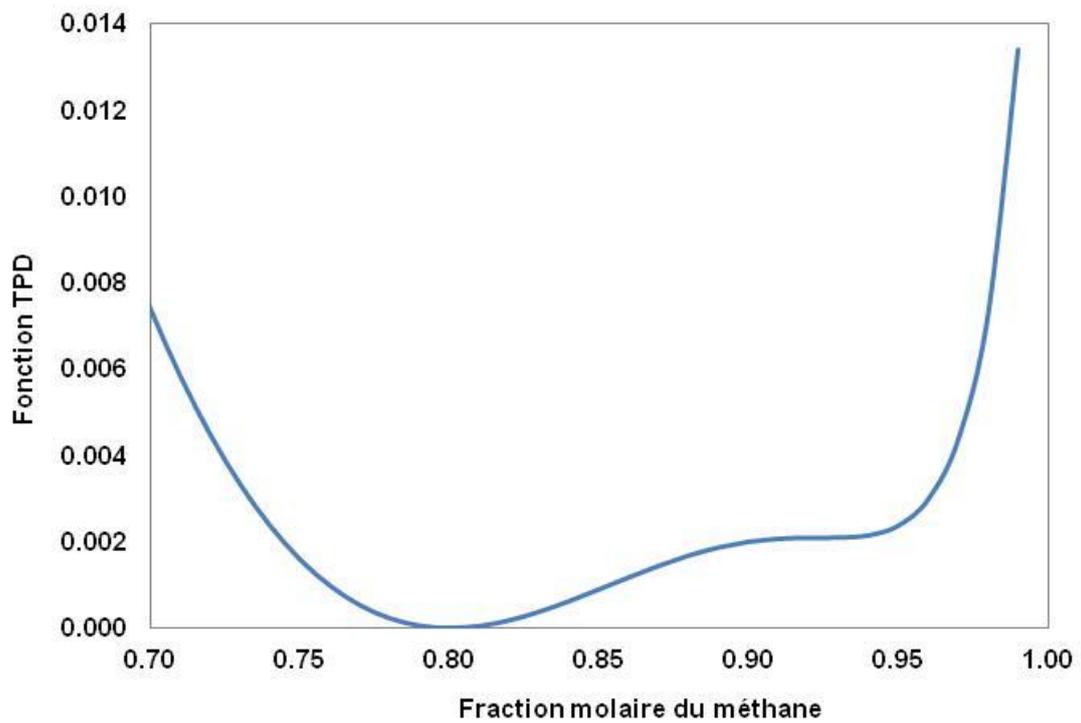
(b)



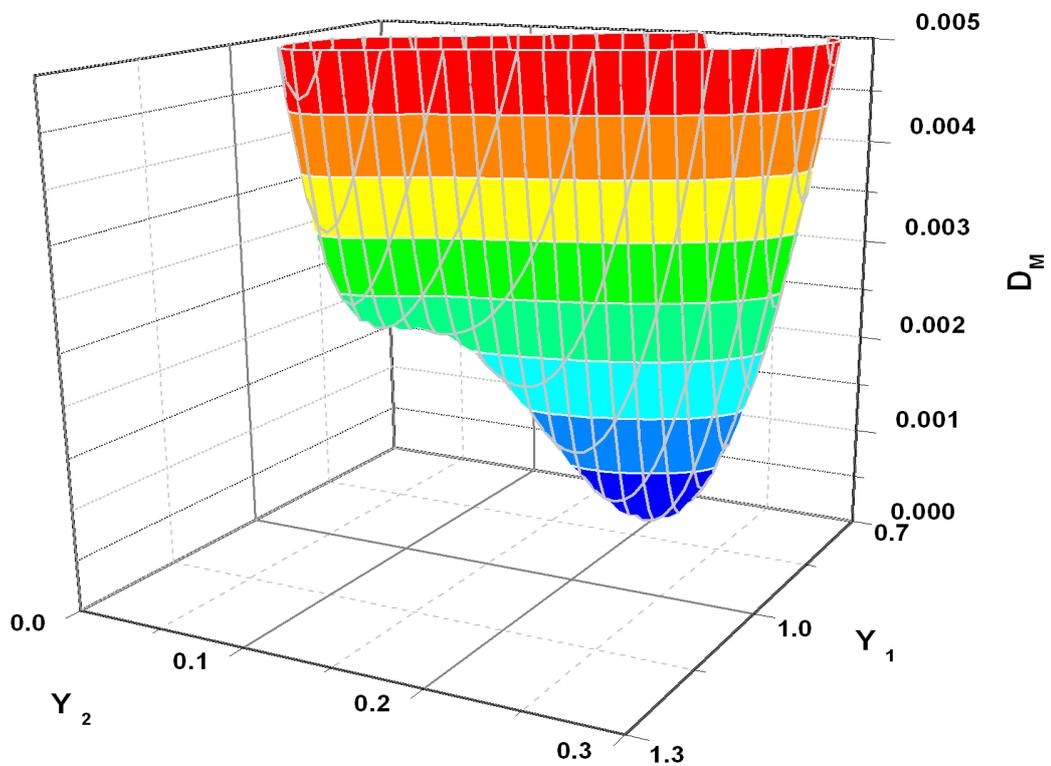
Figures 1.8 Fonction *TPD* modifiée pour un mélange binaire C1/nC10 à $T=350$ K et $P=345.3$ bar :

a) *TPD* vs fraction molaire du méthane; b) *TPD* modifiée vs Y_1/Y_2 .

(a)

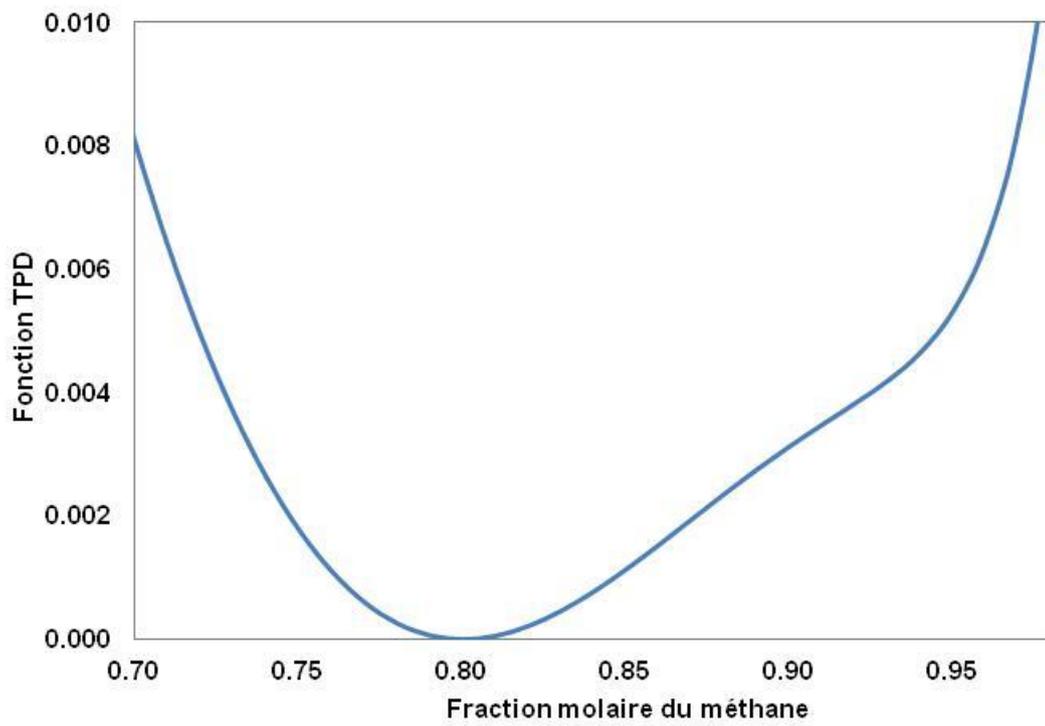


(b)

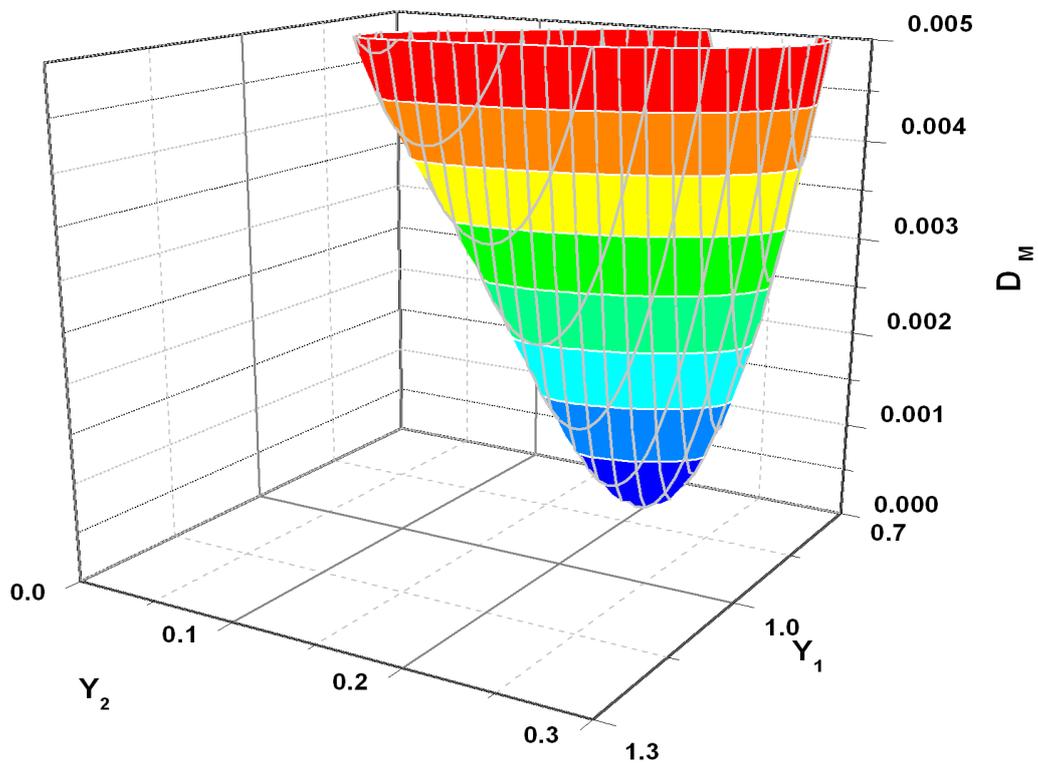


Figures 1.9 Fonction *TPD* modifiée pour un mélange binaire C1/nC10 à $T=350$ K et $P=355.8$ bar :
a) *TPD* vs fraction molaire du méthane; b) *TPD* modifiée vs Y_1/Y_2

(a)



(b)



Figures 1.10 Fonction *TPD* modifiée pour un mélange binaire C1/nC10 à $T=350$ K et $P=370$ bar :

a) *TPD* vs fraction molaire du méthane; b) *TPD* modifiée vs Y_1/Y_2

1.5. Méthode de substitution successive

La méthode de substitution successive (SSI) est la méthode la plus simple pour la détermination des points stationnaires (Michelsen 1982a):

$$\ln Y_i^{t+1} = d_i - \ln \varphi_i(\mathbf{x}^{t+1}). \quad (1.51)$$

où t est le compteur d'itérations.

Lorsque les fugacités dépendent faiblement des compositions, la convergence vers le minimum est rapide.

Toutefois, au voisinage de la *STLL* et aux intersections avec la spinodale, la convergence peut être très lente. Pour accélérer les calculs, un switch vers une autre méthode est requis (Newton, quasi Newton ou autre).

En toute rigueur, le test de stabilité, pour la détection de deux phases, doit être initialisé au moins deux fois pour le même mélange sous les mêmes conditions (Michelsen 1982a).

Un premier calcul considérant le mélange comme étant vapeur ($y_i \equiv z_i$), où on cherche une phase incipiente liquide, donne :

$$Y_{iL} = \frac{z_i}{K_i} \quad (1.52)$$

La valeur de la fonction *TPD* au point stationnaire trouvé avec l'initialisation liquide donne la *TPD1*.

Un second calcul le considérant comme liquide ($x_i \equiv z_i$), où on cherche une phase incipiente vapeur, donne quant à lui :

$$Y_{iV} = z_i K_i \quad (1.53)$$

La valeur de la fonction *TPD* au point stationnaire trouvé avec l'initialisation vapeur donne la *TPD2*.

A l'intersection de la spinodale et la l'enveloppe de phase, deux minima apparaîtrons. L'un correspondra à la solution triviale $\mathbf{x} = \mathbf{z}$, tandis que l'autre convergera vers le minimum voulu (Nichita et al 2007a).

Entre l'enveloppe de phase et la *STLL*, on obtient une solution positive ($D(\mathbf{x}) = 0$) et une autre triviale ($\mathbf{Y}_i = \mathbf{z}_i$).

Nous utilisons comme valeurs initiales des K_i la formule de Wilson (1969) :

$$\ln K_i = \ln \frac{P_{ci}}{P} + 5.373 (1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \quad (1.54)$$

Les différentes étapes de la *SSI* peuvent être résumées comme suit :

1. Calcul de d_i à partir de $\ln \varphi_i(\mathbf{z})$
2. Calcul de K_i Wilson à partir de (1.54)
3. Calcul de $Y_i = \begin{cases} \frac{z_i}{K_i} & \text{pour la phase liquide} \\ z_i K_i & \text{pour la phase gaz} \end{cases}$
4. Calcul des fractions molaires $x_i = \frac{Y_i}{\sum_j Y_j}$ $i, j = 1, nc$
5. Calcul des coefficients de fugacités $\ln \varphi_i(\mathbf{x})$
6. Estimation de la fonction erreur $\phi_i = \ln Y_i + \ln \varphi_i(\mathbf{x}) - d_i$, $i = 1, nc$
7. Test de convergence $\sqrt{\sum_i (\phi_i^2)} \leq \varepsilon$; $\varepsilon \approx 10^{-10}$

Si oui, stop.

Si non

$$\ln Y_i^{t+1} = d_i^t - \ln \varphi_i^t(\mathbf{x}), i = 1, nc.$$

Retourner à l'étape 4

1.6. Méthode d'accélération de la convergence

Plusieurs tentatives ont émergé pour accélérer la méthode des substitutions successives. La méthode de la valeur propre dominante (Dominant Eigenvalue Method, DEM) de Orbach et Crowe (1971) en est une. L'approche de base est que l'on manipule les résultats d'une substitution successive standard à dessein de l'extrapoler au résultat qui serait obtenu après une infinité d'itérations.

Considérons par exemple une substitution successive après k itérations, et supposons à cette étape qu'il n'y ait qu'une seule valeur propre influençant le vecteur erreur.

L'erreur à l'étape k est :

$$\mathbf{e}^k \approx \mathbf{c}_1 \mathbf{u}_1 \tag{1.55}$$

Les deux itérations suivantes deviennent :

$$\mathbf{e}^{k+1} \approx \mathbf{c}_1 \mathbf{u}_1 \tag{1.56}$$

$$\mathbf{e}^{k+2} \approx \mathbf{c}_1 \lambda_1^2 \mathbf{u}_1 \tag{1.57}$$

En soustrayant l'équation (1.56) de (1.55), et l'équation (1.57) de (1.56), on obtient :

$$\Delta^k = \mathbf{e}^{k+1} - \mathbf{e}^k = (\lambda_1 - 1) \cdot \mathbf{c}_1 \mathbf{u}_1 \tag{1.58}$$

$$\Delta^{k+1} = \mathbf{e}^{k+2} - \mathbf{e}^{k+1} = \lambda_1 (\lambda_1 - 1) \cdot \mathbf{c}_1 \mathbf{u}_1 \tag{1.59}$$

Ceci indique que les différences Δ^k et Δ^{k+1} devront être proportionnelles d'un facteur de proportionnalité λ_1 (Brezinski, 1978). Si cela est vérifié, nous pouvons calculer la valeur propre de λ_1 (Crowe et Nishio 1975) :

$$\lambda_1 = \frac{(\Delta^k)^T \Delta^{k+1}}{(\Delta^k)^T \Delta^k} \quad (1.60)$$

D'où l'obtention du vecteur à l'infini (Orbach et Crowe 1971) :

$$\mathbf{v}^\infty = \mathbf{v}^{k+2} + \frac{\lambda_1}{1 - \lambda_1} \Delta^{k+1} \quad (1.61)$$

Le vecteur \mathbf{v} est une variable indépendante (dans notre cas c'est Y ou $\ln Y$).

Notons que λ peut aussi se mettre sous la forme :

$$\lambda = \frac{\sum_i d_i^k d_i^{k+1}}{\sum_i (d_i^k)^2} \quad (1.62)$$

avec

$$d_i^k = Y_i^{k+1} - Y_i^k \text{ et } d_i^{k+1} = Y_i^{k+2} - Y_i^{k+1} \quad (1.63)$$

Dans notre cas, l'extrapolation vers \mathbf{v}^∞ ne produit pas la solution exacte, mais mène à une meilleure estimation, comparée à celle obtenue en continuant simplement la *SSI*. On recommence les itérations, en partant de la valeur extrapolée comme valeur initiale, et après quelques itérations *SSI*, on procède à une autre extrapolation.

Pour les calculs de stabilité, on ne considère qu'une seule valeur propre. Par contre, pour le calcul de flash, deux valeurs propres seront prises en considération (Michelsen 1982b). Cette méthode-ci est appelée General Dominant Eigenvalue Method, ou bien GDEM (Crowe et Nishio 1975).

1.7. Méthode de Newton Raphson

A partir des équations (1.43) et (1.45), on déduit le système

$$\mathbf{H}\Delta\mathbf{Y} = -\mathbf{e} \quad (1.64)$$

avec:

$$\Delta Y_i = Y_i^{t+1} - Y_i^t,$$

où la notation Y_i^t désigne la variable Y_i à l'itération t .

On utilise la méthode de Newton Raphson (méthode de second ordre) pour résoudre ce système en prenant comme variables indépendantes Y_i ($i=1, nc$) (Michelsen 1982a).

La méthode de Newton a une convergence quadratique (i.e., proche de la solution, le nombre de décimales du vecteur erreur double à chaque itération). Cette méthode est un moyen efficace de converger vers la solution, si toutefois on en est proche. On se rapproche du rayon de convergence de la méthode de Newton, en effectuant un calcul de stabilité $SSI(\varepsilon_{SSI} \approx 10^{-2})$, i.e. : $\|\Delta Y\| \leq \varepsilon_{SSI}$ (Michelsen 1993), ($\|\cdot\|$ est la norme Euclidienne).

La méthode se résume comme suit :

1. Initialisation des Y_i (à la dernière itération SSI avant le switch)

2. Calcul des fractions molaires $x_i = \frac{Y_i}{\sum_j Y_j}$ $i, j = 1, nc$

3. Calcul des coefficients de fugacités $\ln \varphi_i(\mathbf{x})$.

4. Test de convergence $\sqrt{\sum_i (e_i^2)} \leq \varepsilon$; $\varepsilon \approx 10^{-10}$

5. Si convergence, stop.

6. Sinon, calcul des dérivées partielles $\left. \frac{\partial \ln \varphi_i(\mathbf{x})}{\partial x_j} \right|_{x_{k \neq j}}$.

7. Calcul des H_{ij} .

8. Résolution du système (1.64) par la méthode de Gauss (Press et al 1992).

9. $Y_i^{t+1} = \Delta Y_i^t + Y_i^t$, retour à l'étape 2.

Les dérivées analytiques de $\ln \varphi_i$ par rapport à x_j de l'équation (1.46) sont :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \ln \varphi_i(\mathbf{x})}{\partial x_j} \right|_{x_{k \neq j}} &= B_i \left(\frac{1}{B} \frac{\partial Z}{\partial x_j} - \frac{Z-1}{B^2} \cdot \frac{\partial B}{\partial x_j} \right) - \frac{\frac{\partial Z}{\partial x_j} - \frac{\partial B}{\partial x_j}}{Z-B} + \varphi_4 \varphi_5 \frac{B \frac{\partial A}{\partial x_j} - A \frac{\partial B}{\partial x_j}}{\Delta \cdot B^2} \\ &- \varphi_3 \varphi_5 \left(\frac{B_i \frac{\partial B}{\partial x_j}}{B^2} + 2 \frac{A \frac{\partial \psi_i}{\partial x_j} - \psi_i \frac{\partial A}{\partial x_j}}{A^2} \right) + \varphi_3 \varphi_4 \frac{\Delta \cdot \left(Z \frac{\partial B}{\partial x_j} - B \frac{\partial Z}{\partial x_j} \right)}{(Z + \delta_1 B)(Z + \delta_2 B)} \end{aligned} \quad (1.65)$$

avec

$$\frac{\partial A}{\partial x_i} = 2\psi_i ; \frac{\partial B}{\partial x_i} = B_i ; \frac{\partial \psi_i}{\partial x_j} = A_{ij} \quad (1.66)$$

D'autre part :

$$\varphi_3 = \frac{A}{\Delta B} ; \varphi_4 = \frac{B_i}{B} - 2 \frac{\psi_i}{A} ; \varphi_5 = \ln \left(\frac{Z + \delta_1 B}{Z + \delta_2 B} \right) \quad (1.67)$$

et :

$$\frac{\partial Z}{\partial x_j} = \frac{\partial Z}{\partial A} \frac{\partial A}{\partial x_j} + \frac{\partial Z}{\partial B} \frac{\partial B}{\partial x_j} \quad (1.68)$$

$$\frac{\partial Z}{\partial A} = -\frac{\frac{\partial f}{\partial A}}{\frac{\partial f}{\partial Z}} = -\frac{Z - B}{\frac{\partial f}{\partial Z}} \quad (1.69)$$

$$\frac{\partial Z}{\partial B} = -\frac{\frac{\partial f}{\partial B}}{\frac{\partial f}{\partial Z}} = -\frac{(\delta_1 + \delta_2 - 1)Z^2 + [2\delta_1\delta_2 B - (\delta_1 + \delta_2)(2B + 1)]Z - [A + \delta_1\delta_2(3B^2 + 2B)]}{\frac{\partial f}{\partial Z}} \quad (1.70)$$

$$\frac{\partial f}{\partial Z} = 3Z^2 + 2[(\delta_1 + \delta_2 - 1)B - 1]Z + A + \delta_1\delta_2 B^2 - (\delta_1 + \delta_2)B(B + 1) \quad (1.71)$$

1.8. Méthode quasi-Newton

Les méthodes de quasi-Newton sont des méthodes numériques, utilisées quand l'expression analytique de la matrice Hessienne est indisponible, ou bien que la forme analytique est trop compliquée (Broyden 1970).

Ces dites méthodes produisent des approximations peu coûteuses en temps de calcul, en se basant sur les informations de l'itération précédente, et convergent généralement super-linéairement ($\sim 1.46, 1.6$) (Dennis et Moré 1977).

Les méthodes quasi-Newton sont préférées à la méthode de Newton, principalement à cause de la construction, dans cette dernière, et de la résolution du système linéaire de taille (nc) à chaque itération (Dennis et Moré 1977).

Les méthodes quasi-Newton diffèrent de la méthode de Newton dans la manière de construire de la matrice Hessienne par $\mathbf{B}^t = \mathbf{B}^t[\boldsymbol{\alpha}^t]$ à la t^{eme} itération.

Une itération typique de la méthode quasi-Newton est

$$\mathbf{B}^t(\boldsymbol{\alpha}^{t+1})[\boldsymbol{\alpha}^{t+1} - \boldsymbol{\alpha}^t] = -\mathbf{e}(\boldsymbol{\alpha}^t) \quad (1.72)$$

L'idée principale, derrière l'approximation de la Hessienne, réside dans le fait d'utiliser les variables indépendantes successives $\boldsymbol{\alpha}^t$ et $\boldsymbol{\alpha}^{t+1}$ et les gradients successifs $\mathbf{e}(\boldsymbol{\alpha}^t)$, $\mathbf{e}(\boldsymbol{\alpha}^{t+1})$ tel que la condition suivante soit satisfaite :

$$\mathbf{B}^{t+1}[\mathbf{s}^t] = \mathbf{g}^t, \quad (1.73)$$

avec

$$\mathbf{s}^t = \boldsymbol{\alpha}^{t+1} - \boldsymbol{\alpha}^t, \quad (1.74a)$$

$$\mathbf{g}^t = \mathbf{e}(\boldsymbol{\alpha}^{t+1}) - \mathbf{e}(\boldsymbol{\alpha}^t). \quad (1.74b)$$

La méthode *BFGS* (*Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno*) est un cas particulier parmi les méthodes quasi-Newton.

Afin d'approximer \mathbf{B}^{t+1} , Michelsen (1982a) recommande d'utiliser la formule de réactualisation de Dennis et Moré (1977), ainsi que de remettre la matrice $\mathbf{B}^t = \mathbf{I}$ à chaque itération, \mathbf{I} étant la matrice identité.

La formule de la matrice \mathbf{B}^{t+1} est (Broyden 1970) :

$$\mathbf{B}^{t+1} = \left[\mathbf{B} + \frac{\mathbf{g}\mathbf{g}^T}{\langle \mathbf{s}, \mathbf{g} \rangle} - \frac{\mathbf{B}\mathbf{s}\mathbf{s}^T\mathbf{B}}{\langle \mathbf{s}, \mathbf{B}\mathbf{s} \rangle} \right]^t \quad (1.75)$$

où $\langle \cdot, \cdot \rangle$ est le produit scalaire de deux vecteurs.

La réactualisation de la matrice BFGS doit satisfaire (1.72). Donc :

$$\begin{aligned} \mathbf{B}^{t+1}\mathbf{s}^t &= \left[\mathbf{B} + \frac{\mathbf{g}\mathbf{g}^T}{\langle \mathbf{s}, \mathbf{g} \rangle} - \frac{\mathbf{B}\mathbf{s}\mathbf{s}^T\mathbf{B}}{\langle \mathbf{s}, \mathbf{B}\mathbf{s} \rangle} \right]^t \mathbf{s}^t \\ &= \left[\mathbf{B}\mathbf{s} + \frac{\mathbf{g}\mathbf{g}^T\mathbf{s}}{\langle \mathbf{s}, \mathbf{g} \rangle} - \frac{\mathbf{B}\mathbf{s}\mathbf{s}^T\mathbf{B}\mathbf{s}}{\langle \mathbf{s}, \mathbf{B}\mathbf{s} \rangle} \right]^t \\ &= \left[\mathbf{B}\mathbf{s} + \frac{\langle \mathbf{s}, \mathbf{g} \rangle}{\langle \mathbf{s}, \mathbf{g} \rangle} \mathbf{g} - \frac{\langle \mathbf{s}, \mathbf{B}\mathbf{s} \rangle}{\langle \mathbf{s}, \mathbf{B}\mathbf{s} \rangle} \mathbf{B}\mathbf{s} \right]^t = \mathbf{g}^t \end{aligned} \quad (1.76)$$

D'une part, \mathbf{B}^{t+1} hérite du fait que \mathbf{B}^t est aussi définie positive, et que d'autre part, en posant $\mathbf{B}^t = \mathbf{I}$ (Dennis et Schnabel 1996) :

$$\mathbf{B}^{t+1} = \left[\mathbf{I} + \frac{\mathbf{g}\mathbf{g}^T}{\langle \mathbf{s}, \mathbf{g} \rangle} - \frac{\mathbf{s}\mathbf{s}^T}{\langle \mathbf{s}, \mathbf{s} \rangle} \right]^t \quad (1.77)$$

En appliquant le formule de Sherman-Morrison-Woodbury, l'inverse $\widehat{\mathbf{B}}^{t+1}$ de \mathbf{B}^{t+1} devient :

$$\widehat{\mathbf{B}}^{t+1} = [\mathbf{B}^{t+1}]^{-1} = \left[\mathbf{I} + \left(1 + \frac{\langle \mathbf{g}, \mathbf{g} \rangle}{\langle \mathbf{s}, \mathbf{g} \rangle} \right) \frac{\mathbf{s}\mathbf{s}^T}{\langle \mathbf{s}, \mathbf{g} \rangle} - \frac{\mathbf{s}\mathbf{g}^T + \mathbf{g}\mathbf{s}^T}{\langle \mathbf{s}, \mathbf{g} \rangle} \right]^t$$

En utilisant les variables indépendantes de Michelsen (1982a), $\alpha_i = 2\sqrt{Y_i}$, l'équation (1.72) devient :

$$\alpha_i^{t+1} = \alpha_i^t + \widehat{e}_i(\mathbf{g}^t, \mathbf{s}^t, \mathbf{e}^t), \quad (1.78)$$

où :

$$\widehat{e}(\mathbf{g}^t, \mathbf{s}^t, \mathbf{e}^t) = -\widehat{\mathbf{B}}^{t+1}\mathbf{e}^t, \quad (1.79)$$

$$[\alpha^{t+1} - \alpha^t] = \widehat{e}(\mathbf{g}^t, \mathbf{s}^t, \mathbf{e}^t) = - \left[\mathbf{I} + \left(1 + \frac{\langle \mathbf{g}, \mathbf{g} \rangle}{\langle \mathbf{s}, \mathbf{g} \rangle} \right) \frac{\mathbf{s}\mathbf{s}^T}{\langle \mathbf{s}, \mathbf{g} \rangle} - \frac{\mathbf{s}\mathbf{g}^T + \mathbf{g}\mathbf{s}^T}{\langle \mathbf{s}, \mathbf{g} \rangle} \right]^t \mathbf{e}^t$$

$$\begin{aligned}
&= - \left[\mathbf{e} + \left(1 + \frac{\langle \mathbf{g}, \mathbf{g} \rangle}{\langle \mathbf{s}, \mathbf{g} \rangle} \right) \frac{\mathbf{s} \mathbf{s}^T \mathbf{e}}{\langle \mathbf{s}, \mathbf{g} \rangle} - \frac{\mathbf{s} \mathbf{g}^T \mathbf{e} + \mathbf{g} \mathbf{s}^T \mathbf{e}}{\langle \mathbf{s}, \mathbf{g} \rangle} \right]^t \\
&= - \left[\mathbf{e} + \left(1 + \frac{\langle \mathbf{g}, \mathbf{g} \rangle}{\langle \mathbf{s}, \mathbf{g} \rangle} \right) \frac{\langle \mathbf{s}, \mathbf{e} \rangle}{\langle \mathbf{s}, \mathbf{g} \rangle} \mathbf{s} - \frac{\mathbf{s} \langle \mathbf{g}, \mathbf{e} \rangle + \mathbf{g} \langle \mathbf{s}, \mathbf{e} \rangle}{\langle \mathbf{s}, \mathbf{g} \rangle} \right]^t \\
&= - \left[\mathbf{e} + \frac{1}{\langle \mathbf{s}, \mathbf{g} \rangle} \left(\langle \mathbf{s}, \mathbf{e} \rangle + \frac{\langle \mathbf{g}, \mathbf{g} \rangle \langle \mathbf{s}, \mathbf{e} \rangle}{\langle \mathbf{s}, \mathbf{g} \rangle} - \langle \mathbf{g}, \mathbf{e} \rangle \right) \mathbf{s} - \frac{\mathbf{g} \langle \mathbf{s}, \mathbf{e} \rangle}{\langle \mathbf{s}, \mathbf{g} \rangle} \mathbf{g} \right]^t \\
&= - \left[\mathbf{e} + \frac{1}{\langle \mathbf{s}, \mathbf{g} \rangle} \left(\langle \mathbf{s} - \mathbf{g}, \mathbf{e} \rangle + \frac{\langle \mathbf{g}, \mathbf{g} \rangle \langle \mathbf{s}, \mathbf{e} \rangle}{\langle \mathbf{s}, \mathbf{g} \rangle} - \langle \mathbf{g}, \mathbf{e} \rangle \right) \mathbf{s} - \frac{\mathbf{g} \langle \mathbf{s}, \mathbf{e} \rangle}{\langle \mathbf{s}, \mathbf{g} \rangle} \mathbf{g} \right]^t \tag{1.80}
\end{aligned}$$

La méthode *BFGS* peut se résumer comme suit :

1. Calcul de d_i à partir de $\ln \varphi_i(\mathbf{z})$
2. Calcul de K_i Wilson à partir de (1.54)
3. Calcul de $Y_i = \begin{cases} \frac{z_i}{K_i} & \text{pour la phase liquide} \\ z_i K_i & \text{pour la phase gaz} \end{cases}$
4. Calcul de $\alpha_i^0 = 2\sqrt{Y_i}$; $i = 1, nc$.
5. Calcul de $x_i = \frac{Y_i}{\sum_j Y_j}$; $i, j = 1, nc$.
6. Calcul des coefficients de fugacités $\ln \varphi_i(\mathbf{x})$.
7. Calcul de $e_i^{old} = \frac{\alpha_i^{old}}{2} [\ln \varphi(\mathbf{x}) + \ln Y_i - d_i]$; $i = 1, nc$.
8. Calcul de $\alpha_i^{new} = 2 \exp\left(\frac{[\ln \varphi(\mathbf{x}) - d_i]}{2}\right)$; $i = 1, nc$.
9. Actualiser $Y_i = \frac{(\alpha_i^{new})^2}{4}$; $i = 1, nc$.
10. Normaliser le nombre de mole de $x_i = \frac{Y_i}{\sum_j Y_j}$; $i, j = 1, nc$.
10. Calcul des coefficients de fugacités $\ln \varphi_i(\mathbf{x})$.
11. Actualiser e^{new} , \mathbf{s} , \mathbf{g}
 - $e_i^{new} = \frac{\alpha_i^{new}}{2} [\ln \varphi(\mathbf{x}) + \ln Y_i - d_i]$.
 - $\mathbf{g}_i = e_i^{new} - e_i^{old}$; $e_i^{old} \leftarrow e_i^{new}$.

- $s_i = \alpha_i^{new} - \alpha_i^{old} \quad \alpha_i^{old} \leftarrow \alpha_i^{new} .$
12. Actualiser $\alpha_i^{t+1} = \alpha_i^t + \widehat{e}_i(\mathbf{g}^t, \mathbf{s}^t, \mathbf{e}^t)$.
 13. Test de convergence $\sqrt{\sum_{i=1}^{nc} (e_i^{new})^2} \leq \varepsilon$
 - 14.1. Si oui, stop.
 - 14.2. Si non, retour à l'étape 9.

1.9. Résultats

Dans cette section, nous présentons les résultats des différentes méthodes numériques, dans l'ordre où elles ont été abordées dans le présent chapitre. Une comparaison entre la *SSI* et les autres méthodes numériques sera aussi exposée.

On effectue les calculs sur le mélange Yarborough 8 qui est un mélange synthétique de 6 composants (mélange de fractions molaires : 0.8097 C₁, 0.0566 C₂, 0.0306 C₃, 0.0457 nC₅, 0.033 nC₇, 0.0244 nC₁₀), avec les paramètres binaires d'interaction zéro. Ce mélange est aussi sous le nom de Y8 (Yarborough 1972). On présentera aussi les résultats de calculs effectués sur un autre mélange synthétique nommé *MY10* (Metacalfe et Yarborough 1979). Les paramètres binaires d'interaction sont non nuls et où seul le premier élément interagit avec le reste des constituants du mélange. La composition et les paramètres binaires non nuls, sont reportés dans le **Tableau 1.1**.

Les courbes caractéristiques de ces deux mélanges (spinodale, enveloppe de phase, *STLL*), ainsi que leur point critique respectif, sont respectivement représentés sur la **Figure 1.11** et la **Figure 1.12**.

Tableau 1.1 Composition et paramètres binaires d'interaction du mélange *MY10*.

Composition	z_i	BIPs
C ₁	0.35	0
C ₂	0.03	0
C ₃	0.04	0
nC ₄	0.06	0.02
nC ₅	0.04	0.02
nC ₆	0.03	0.025
nC ₇	0.05	0.025
nC ₈	0.05	0.035
nC ₁₀	0.3	0.045
nC ₁₄	0.05	0.045

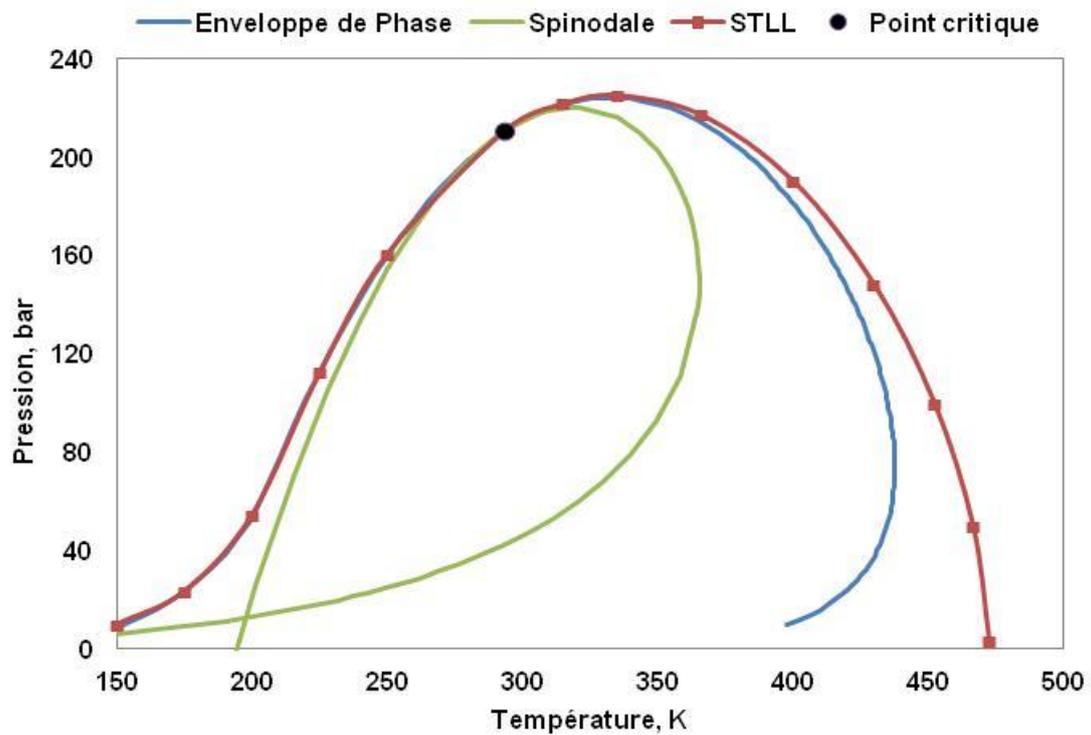


Figure 1.11 Enveloppe de phase, spinodale, *STLL* et le point critique du mélange Y8

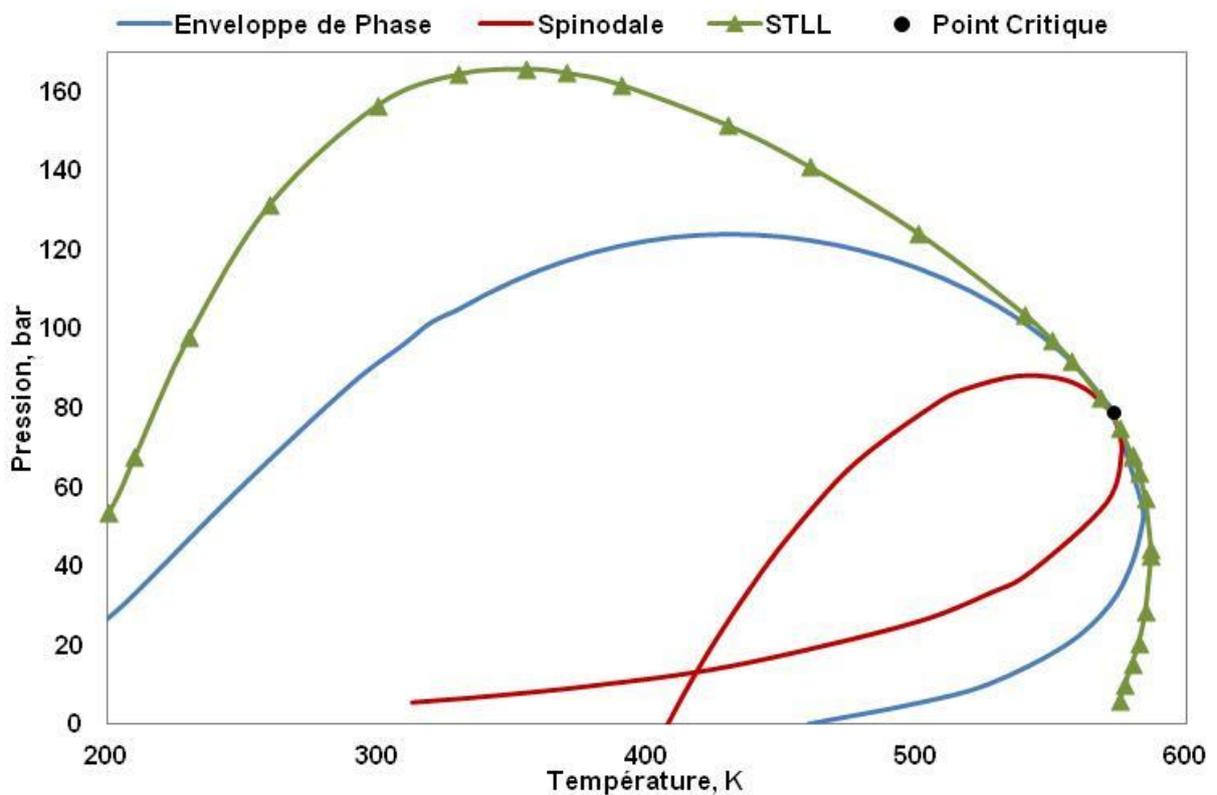


Figure 1.12 Enveloppe de phase, spinodale, *STLL* et le point critique du mélange MY10

Les **Figures 1.13, 1.14** montrent les singularités remarquables des mélanges *Y8* et *MY10*. Ainsi, on observe à pression et température supérieures à celles de la *STLL*, qu'il n'existe que la solution triviale au problème de stabilité.

Entre la pression à la *STLL* ($P=225.24$ bar pour *Y8*, $P=124.07$ pour *MY10*) et la pression de saturation ($P=224.4$ bar pour *Y8*, $P=115.37$ bar pour *MY10*), la *TPD* prend des valeurs positives (fonctions *TPD* **Figure 1. 13, 1.14**).

A l'intersection de l'isotherme avec la spinodale, la *TPD* prend des valeurs négatives (**Figure 1.21** $P=73.82$ et $P=215.56$, **Figure 1.22** à $P=26.47$, $P=80.63$ bar pour *MY10*).

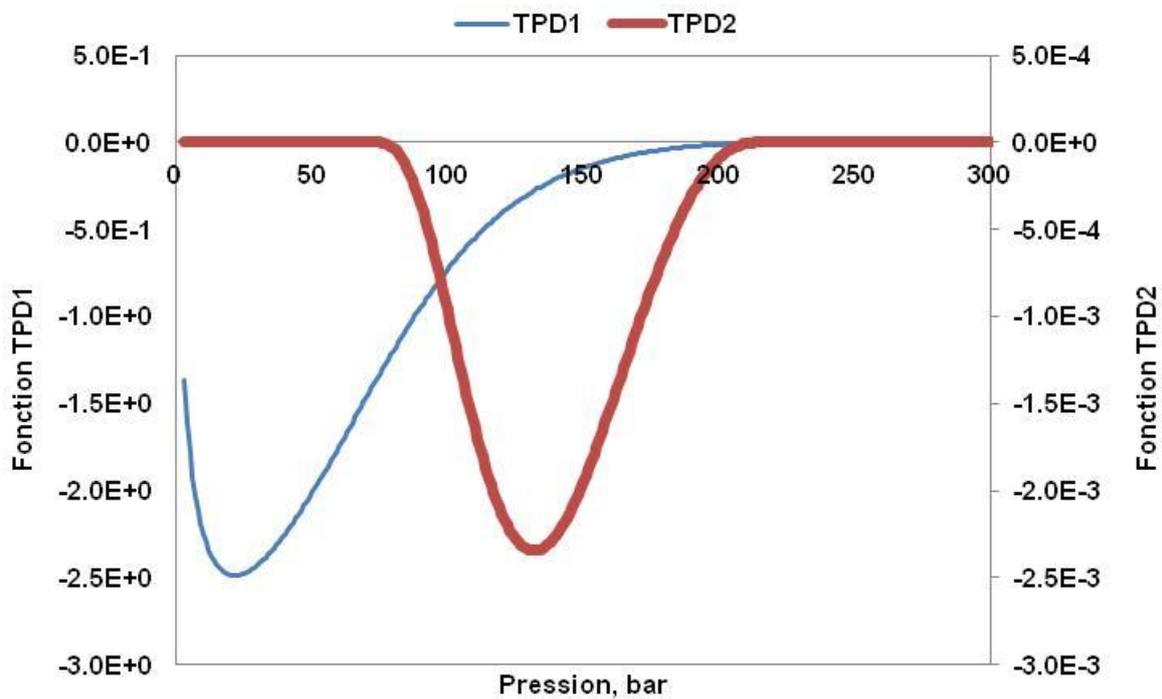


Figure 1. 13 Comportement de la fonction *TPD* pour le mélange *Y8* à $T=335$ K.

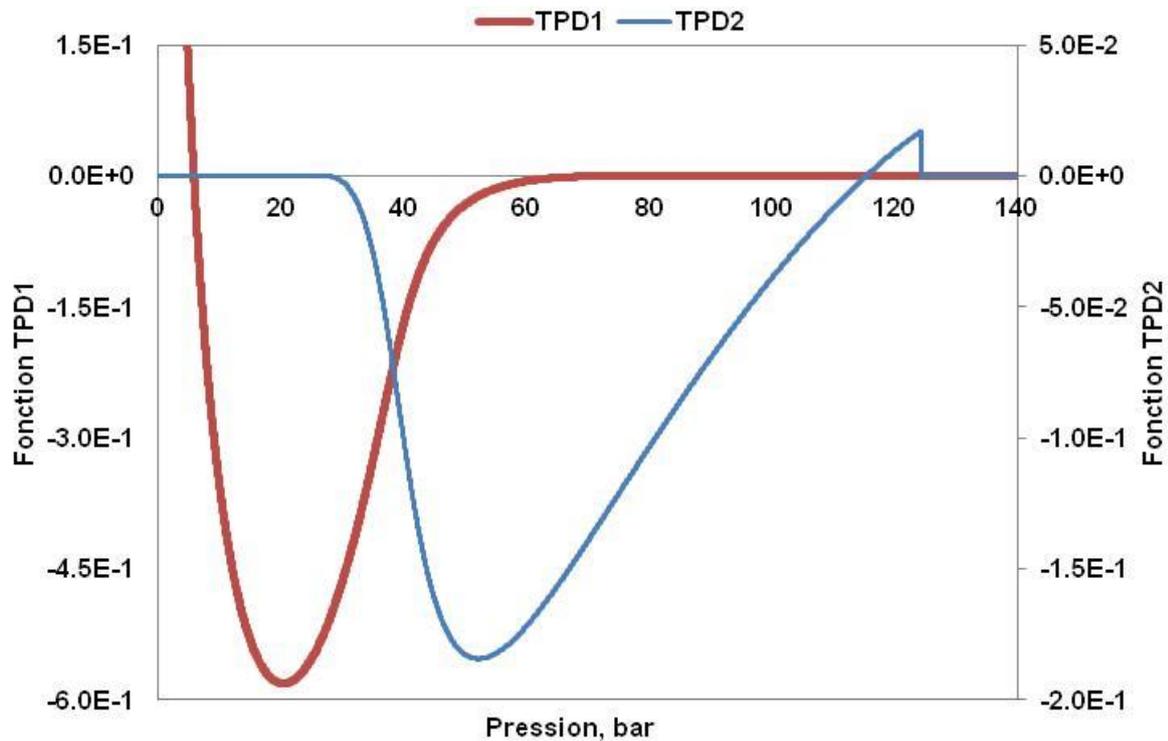


Figure 1. 14 Comportement de la fonction TPD pour le mélange $MY10$ à $T=500$ K.

1.9.1. Méthode SSI

Les **Figures 1.14** à **1.17** représentent la norme du vecteur erreur pour un calcul de stabilité par la SSI , pour le mélange $Y8$, et à différentes pressions sur l'isotherme $T=335$ K.

On observe sur toutes ces figures la monotonie de la convergence de la SSI , à commencer par la **Figure 1.14**, où on voit un calcul à $P=10$ bar.

Les **Figures 1.15** et **1.17** représentent des calculs de la $TPD1$ aux intersections inférieure et supérieure de la spinodale et de l'isotherme $T=335$ K (à $P=73.82$ bar et $P=215.56$ bar, respectivement). On y observe le très grand nombre d'itérations nécessaire à la convergence de la méthode.

La **Figure 1.17** représente des calculs de la $TPD2$ obtenus tout près de la pression $STLL$ $P = 225.2464$ bar. Un très grand nombre d'itérations y est aussi requi pour assurer la convergence.

A la pression $P = P_{STLL}$, la méthode diverge.

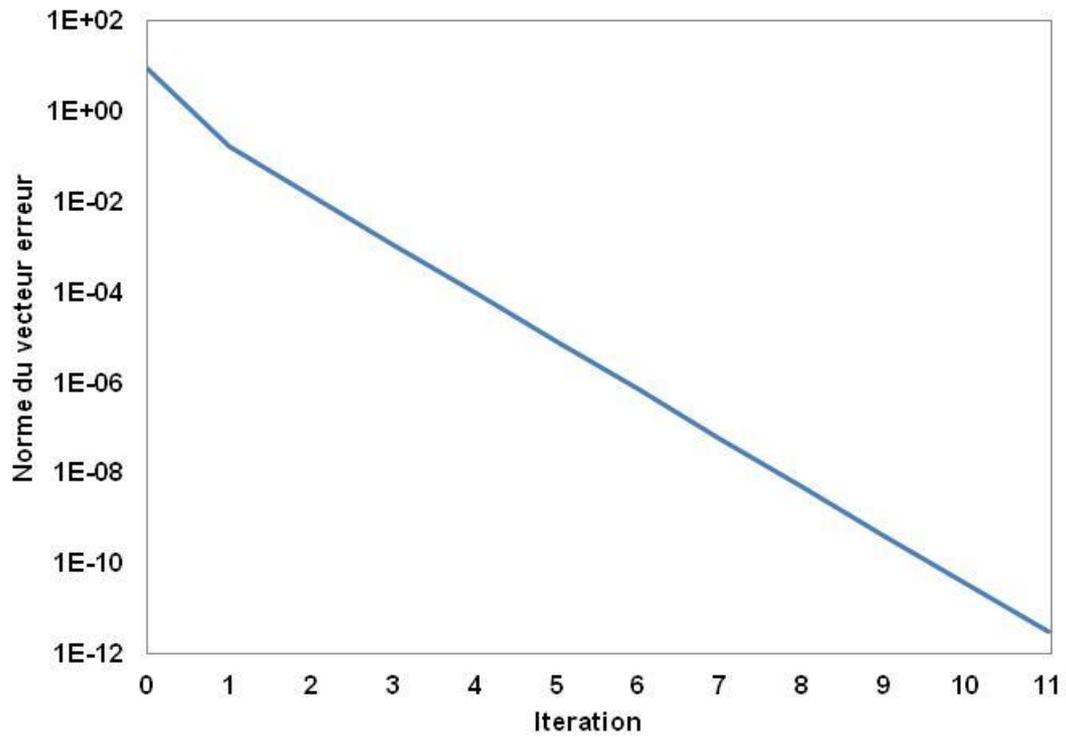


Figure 1.15 Norme du vecteur erreur d'un calcul *SSI*, du mélange *Y8*, à $T=335$ K et $P = 10$. Bar.

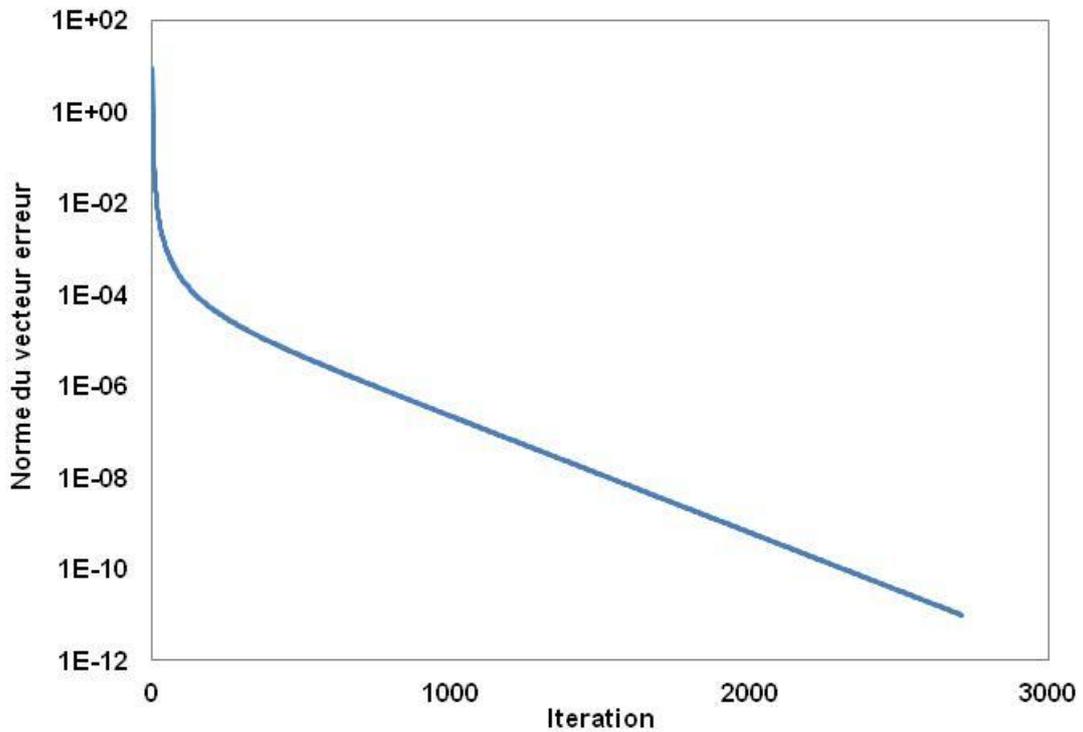


Figure 1.16 Norme du vecteur erreur d'un calcul *SSI*, du mélange *Y8*, à $T=335$ K et $P = 73.82$ Bar.

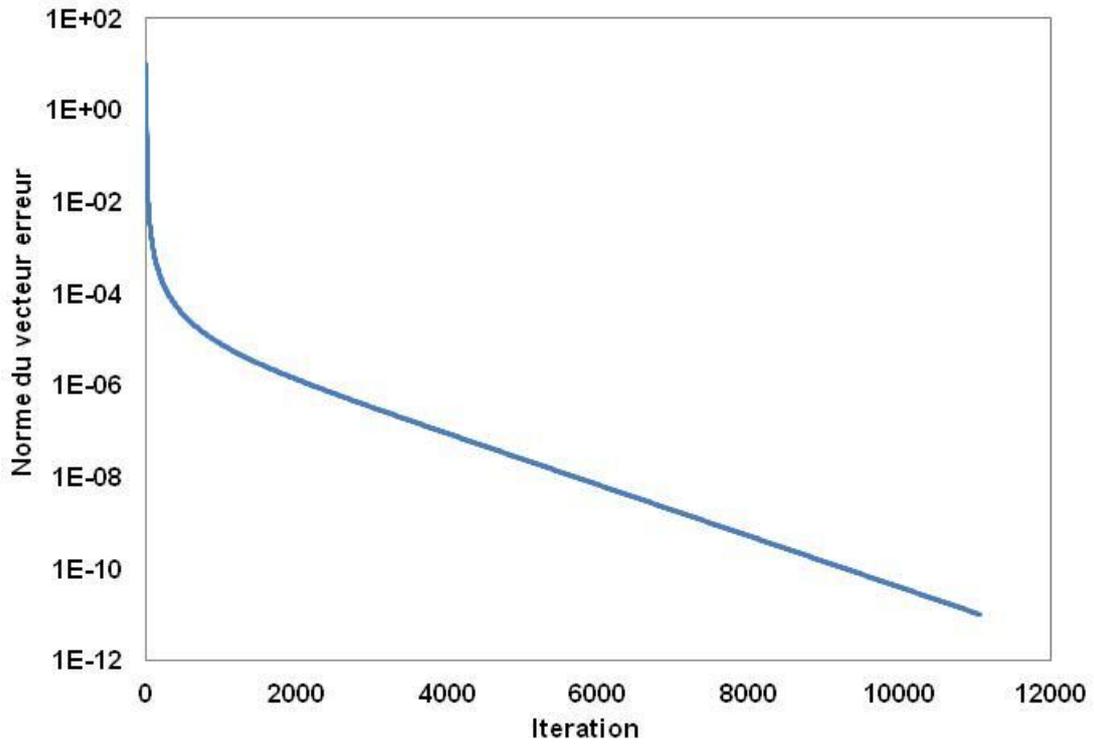


Figure 1.17 Norme du vecteur erreur d'un calcul SSI, du mélange Y8, à T=335 K et P = 215.56 Bar.

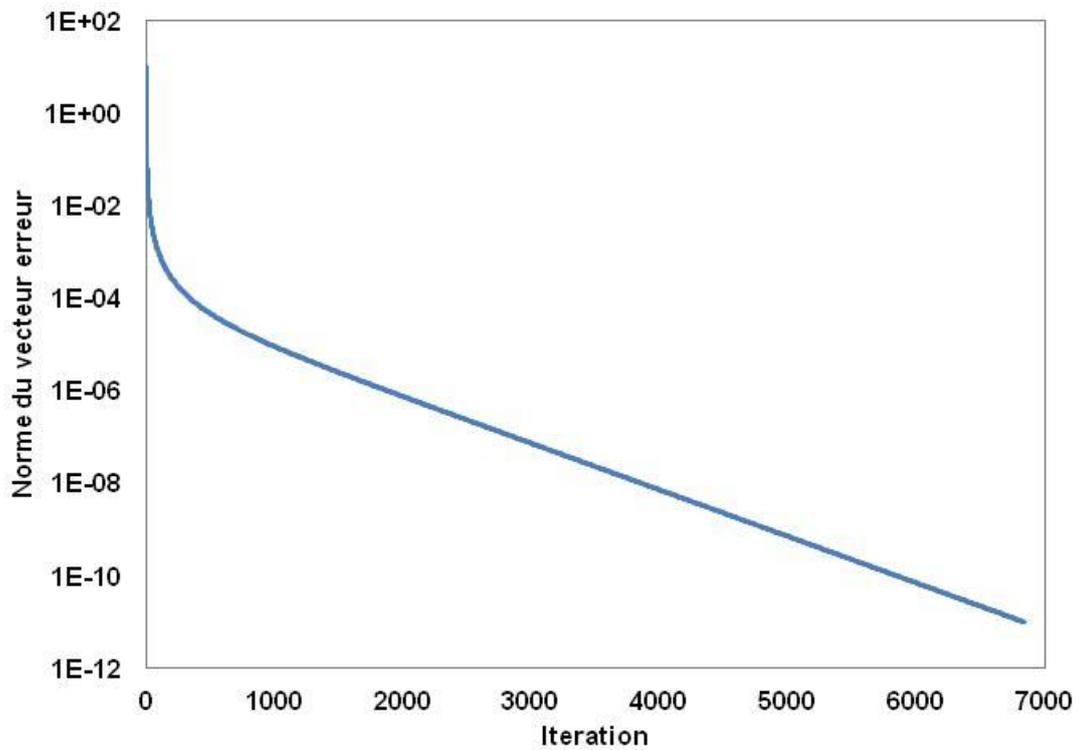


Figure 1.18 Norme du vecteur erreur d'un calcul SSI, du mélange Y8, à T=335 K et P = 225.24 Bar.

1.9.2. DEM

La **Figure 1.19** montre une courbe représentant la norme du vecteur erreur pour un calcul *SSI*, une courbe représentant la norme du vecteur erreur pour un calcul DEM avec comme variable indépendantes Y_i , et, enfin, une courbe montrant la norme du vecteur erreur pour un calcul DEM modifié avec pour variables indépendantes $\ln Y_i$, pour le mélange *Y8*, à $T=335$ K et $P= 224.4$ bar.

On remarque des paliers sur les courbes de DEM (avec Y_i et $\ln Y_i$) coïncident avec la partie *SSI* de la méthode, ainsi que des sauts, qui correspondent aux promotions de la convergence (voir Section 1.6).

On observe aussi sur la **Figure 1.19** que la DEM (que ce soit pour $\ln Y_i$ ou bien Y_i comme variable indépendantes), converge très rapidement (43 itérations pour Y_i comme variable indépendantes et 37 pour $\ln Y_i$), pour une tolérance de calcul de l'ordre de 10^{-12} . Pour la même tolérance, la *SSI*, quant à elle converge très lentement (565 itérations).

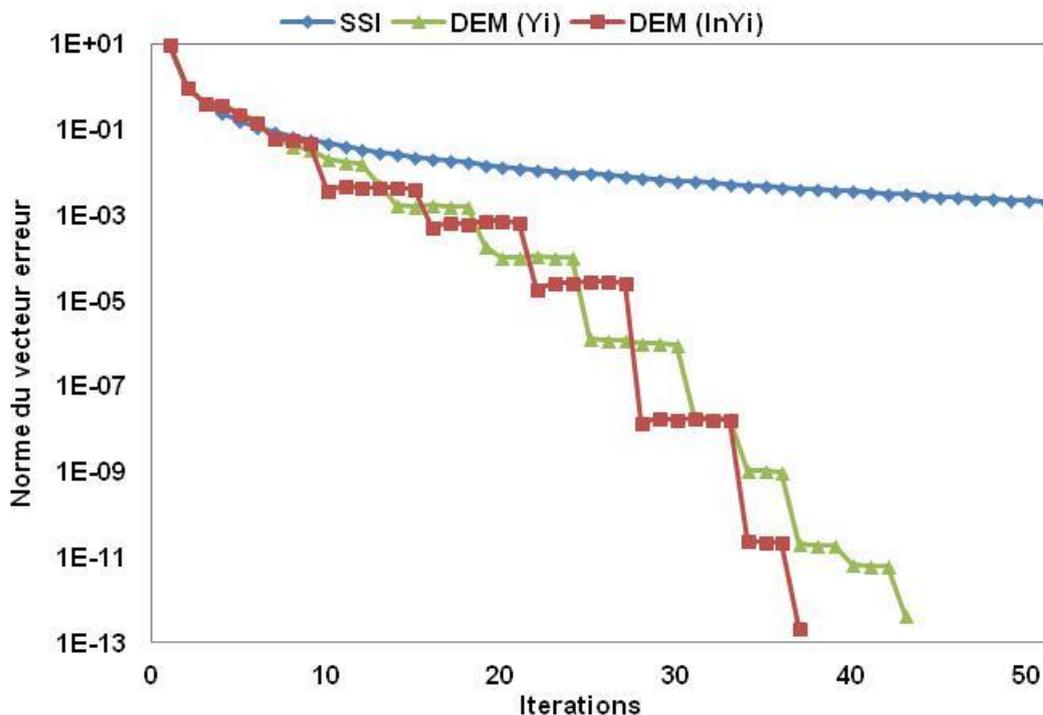


Figure 1.19 Norme du vecteur erreur pour une *SSI* vs DEM du mélange *Y8*, à $T=335$ K et $P= 224.4$ bar, pour le mélange *Y8*, à $T=335$ K et $P= 224.4$ bar.

1.9.3. Méthode de Newton

Les **Figures 1.20** et **1.21** montrent le nombre d'itérations de la *SSI* et de la méthode *SSI-Newton* pour le mélange *Y8* à 335 K. La **Figure 1.20** représente le nombre d'itérations pour le calcul de stabilité de la phase liquide, *TPD1*. La **Figure 1.21** représente le nombre d'itérations pour le calcul de stabilité de la phase vapeur, *TPD2*. On observe sur la **Figure 1.20** un pic d'itérations (à la pression

de la *STLL*). Malgré la sensibilité de cette région, la méthode de *SSI-Newton* est 4 fois plus rapide que la *SSI* (≈ 1180 itérations pour le calcul de la *TPD2* en *SSI* seule, contre 293 itérations pour *SSI-Newton*).

On observe sur la **Figure 1. 22** le nombre d'itérations du calcul de stabilité de la phase liquide avec une *SSI* vs *SSI-Newton*, pour le mélange *MY10* à $T=500$ K, où on constate la rapidité de la méthode de Newton en comparaison à la *SSI* sur l'isotherme, mais surtout au niveau de l'intersection d'avec la spinodale. La **Figure 1. 23** montre quant à elle le nombre d'itérations du calcul de stabilité de la phase vapeur avec une *SSI* vs *SSI-Newton* pour le mélange *MY10*. Deux pics d'itérations sont visibles, l'un correspondant à l'intersection de l'isotherme avec la *STLL*. Au voisinage proche de celle-ci, et du à sa sensibilité, le critère de convergence est raffiné pour la partie *SSI* de la méthode de Newton ($\varepsilon \approx 10^{-4}$). L'autre pic de la même figure correspond à l'intersection de l'isotherme avec la spinodale.

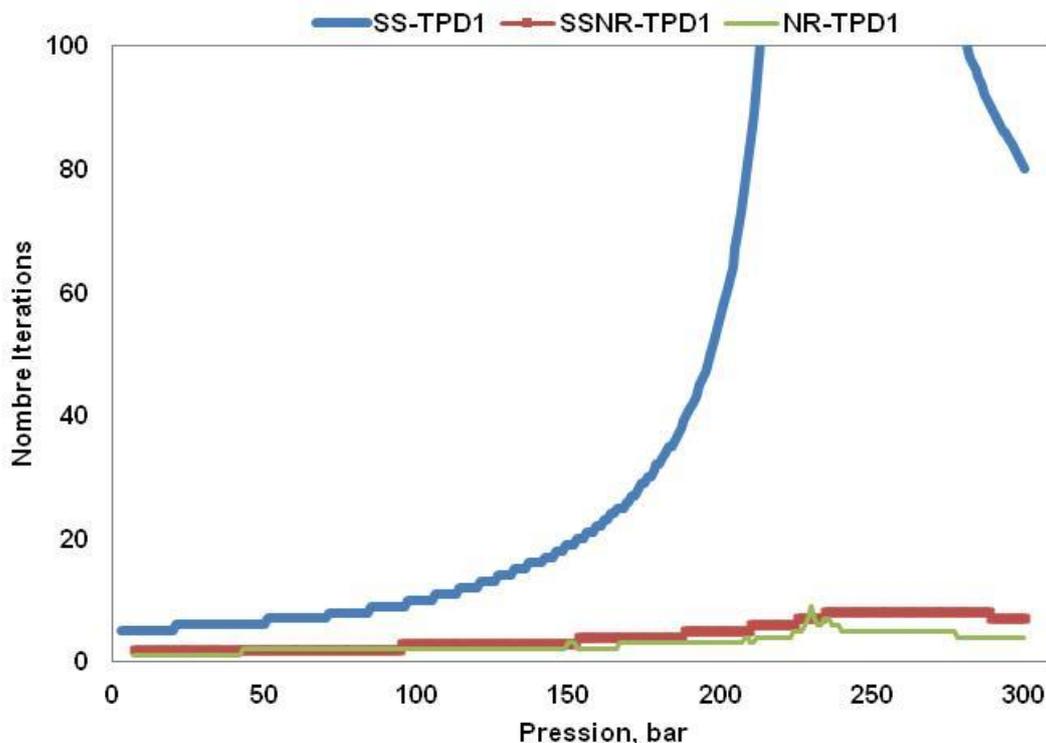


Figure 1.20 Nombre d'itérations du calcul de stabilité de la phase liquide avec une *SSI* vs *SSI-Newton*, pour le mélange *Y8*, à $T=335$ K $\varepsilon_{SSI} \approx 10^{-2}$.

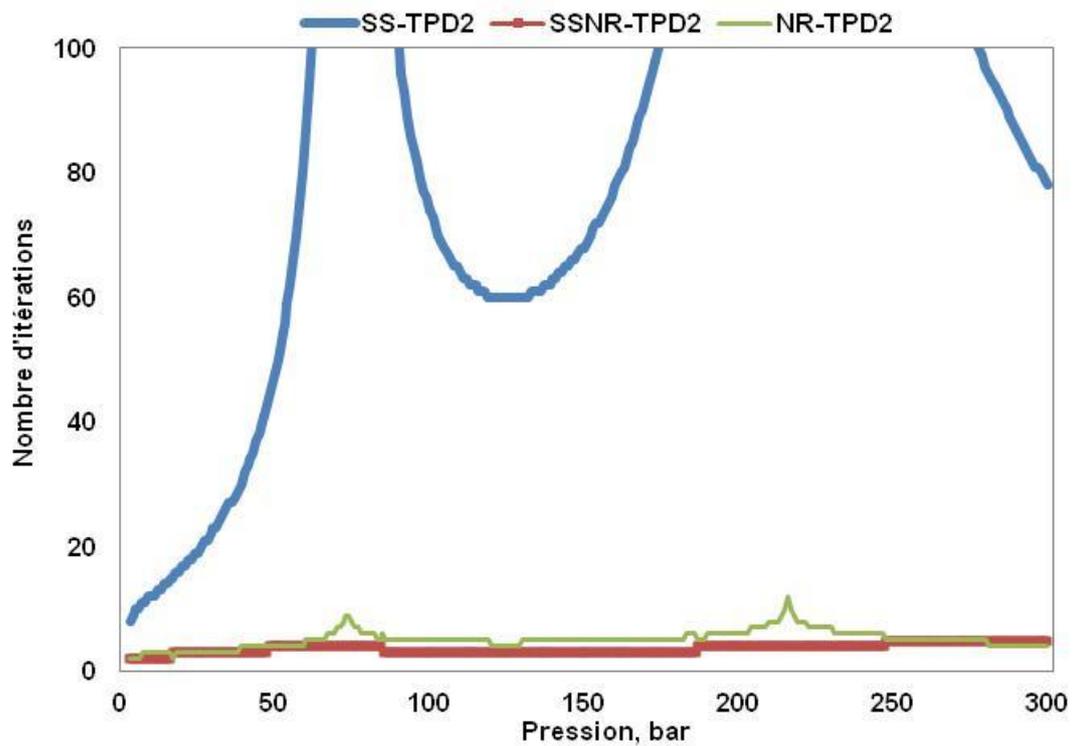


Figure 1.21 Nombre d'itérations du calcul la stabilité pour la phase vapeur avec une *SSI* vs *SSI-Newton*, pour le mélange *Y8*, à $T=335$ K, $\varepsilon_{SSI} \approx 10^{-4}$.

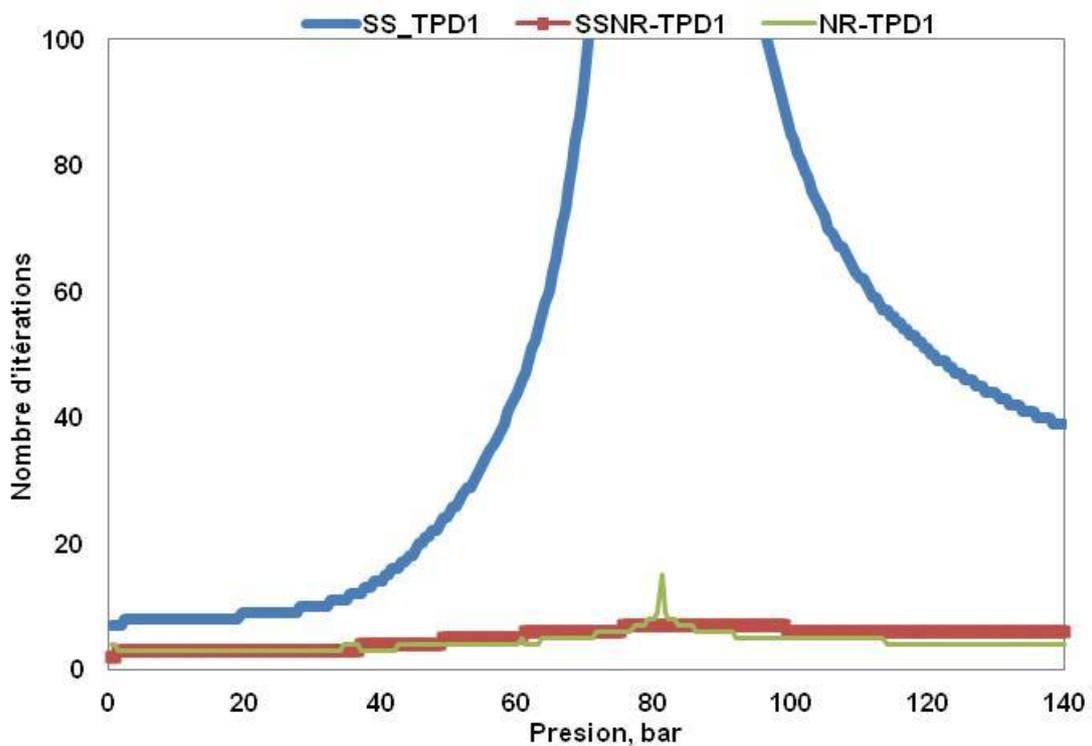


Figure 1. 22 Nombre d'itérations du calcul de stabilité de la phase liquide avec une *SSI* vs *SSI-Newton*, pour le mélange *MY10*, à $T=500$ K.

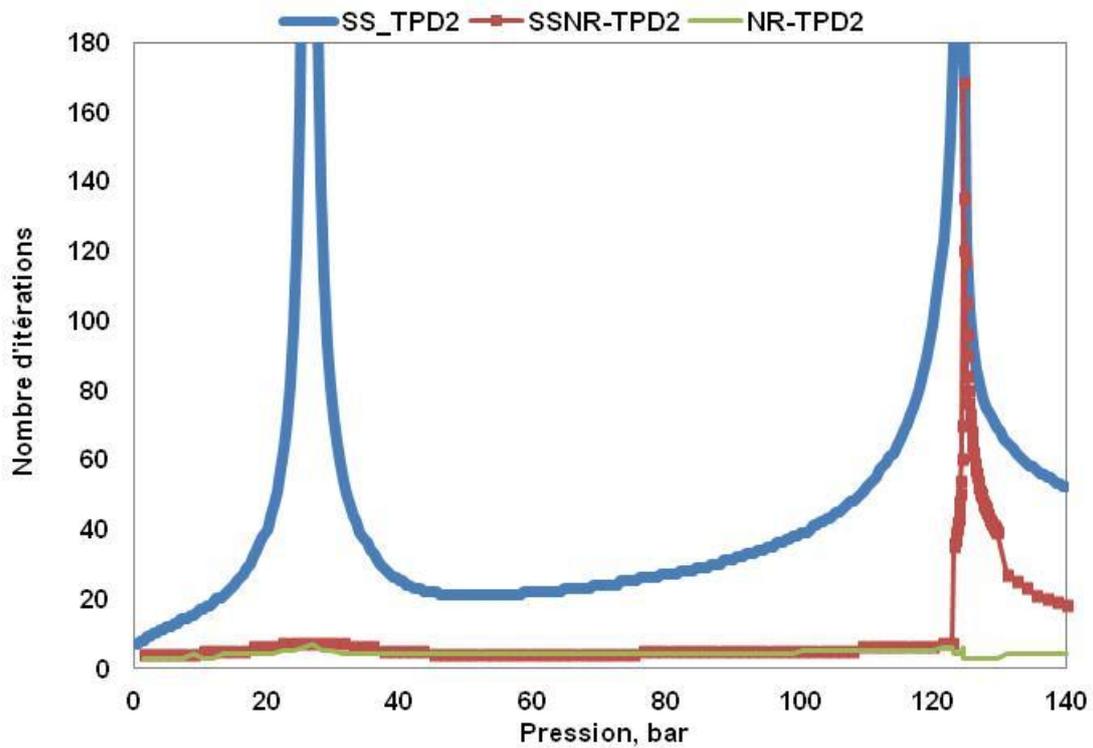


Figure 1.23 Nombre d'itérations du calcul de stabilité de la phase vapeur avec une *SSI* vs *SSI*-Newton, pour le mélange *MY10*, à $T=500\text{K}$.

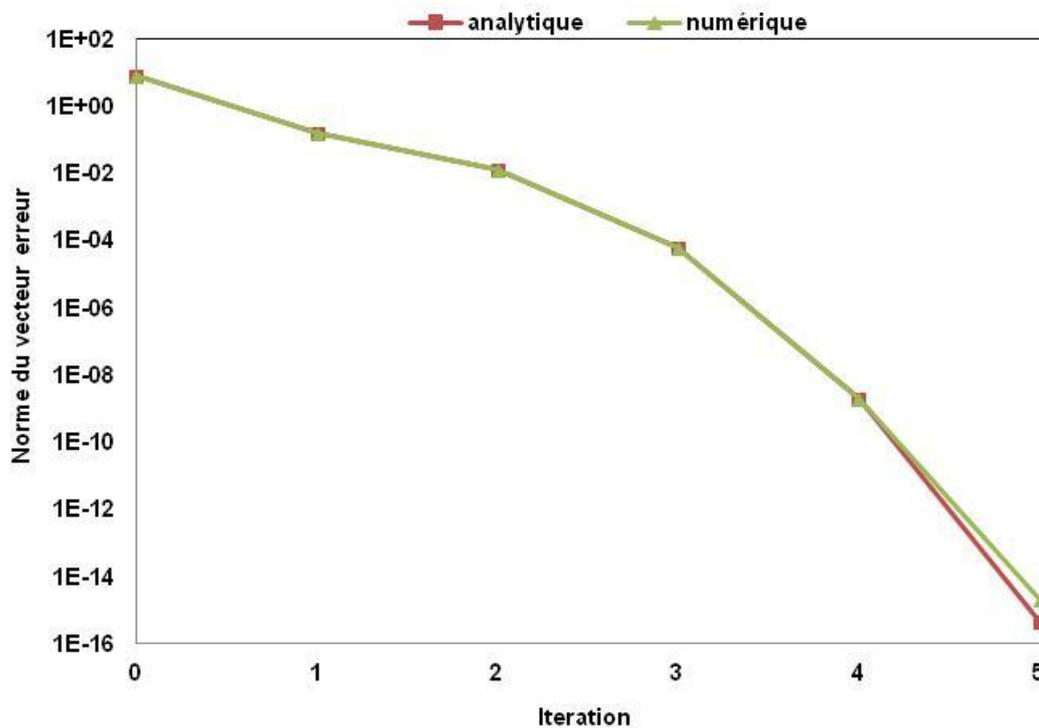


Figure 1.24 Comportements de la norme du vecteur erreur, de la méthode de Newton avec des dérivées analytique vs numérique, pour le mélange *Y8*, à $T=335\text{K}$, et $P=10\text{bars}$.

La **Figure 1.24** montre la norme du vecteur erreur à $P=10$ bar de la méthode de Newton avec des dérivées analytiques et numériques. On observe une convergence rapide de cette méthode et ce après seulement 5 itérations. On y observe aussi la parfaite concordance des deux méthodes.

1.9.4. Méthode BFGS

Les **Figures 1.25** et **1.26** montrent le nombre d'itérations en fonction de la pression pour respectivement, un calcul pour une phase liquide et une phase vapeur à $T=335$ K pour le mélange Y8.

On observe sur la **Figure 1.25** le pic d'itération qui correspond à l'intersection de l'isotherme avec la *STLL*, notons qu'à la *STLL* exactement le nombre d'itération s'accroît. De même, sur la **Figure 1.27**, on observe le même comportement sur l'isotherme $T=500$ K pour le mélange *MY10*.

On observe sur la **Figure 1.26** les deux pics d'itérations qui correspondent aux intersections de l'isotherme avec la spinodale.

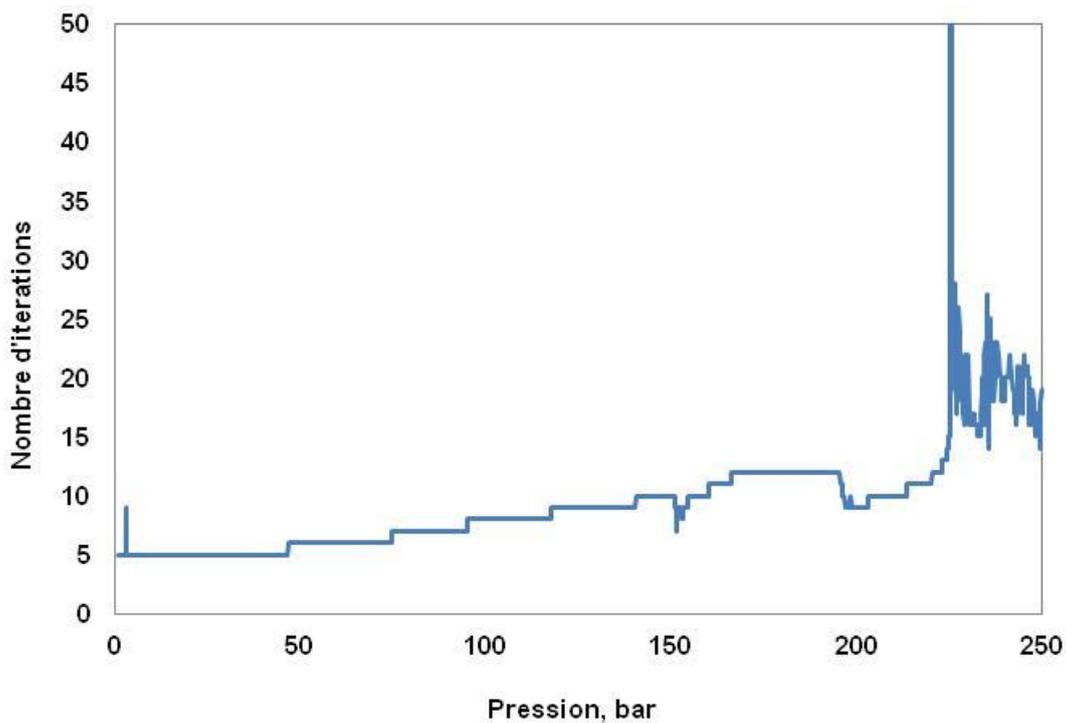


Figure 1.25 Nombre d'itérations en *BFGS*, fonction de la pression pour *TPD1* à $T=335$ K, pour le mélange Y8.

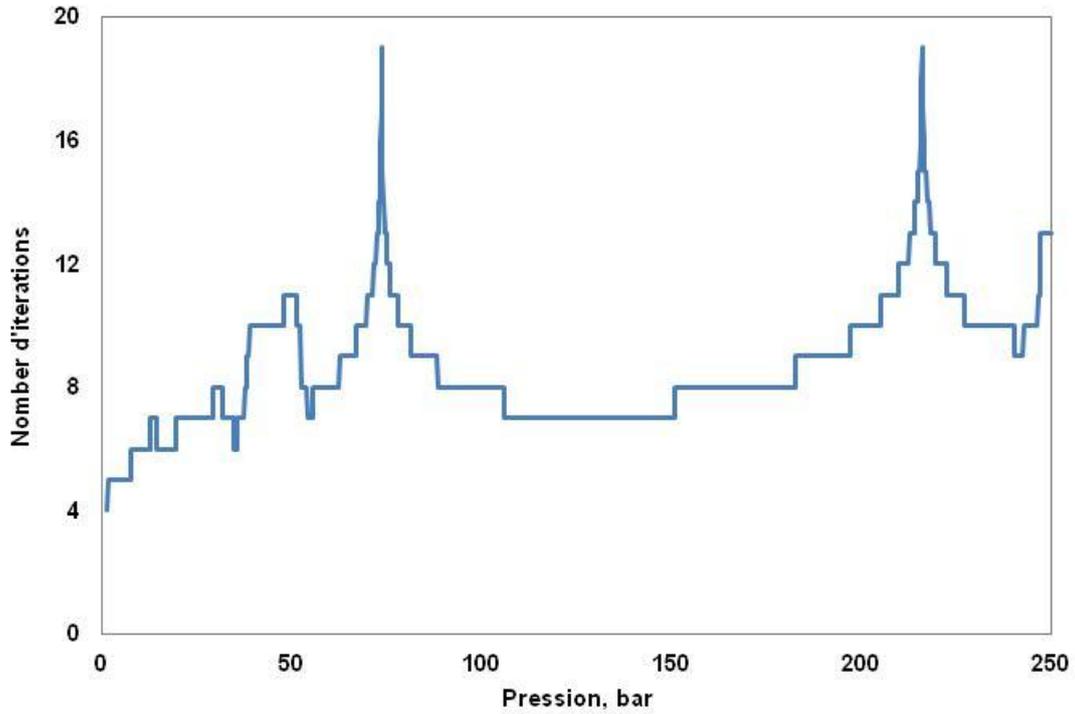


Figure 1.26 Nombre d'itérations du calcul *BFGS* pour la *TPD2*, en fonction de la pression à $T=335$ K, pour le mélange *Y8*.

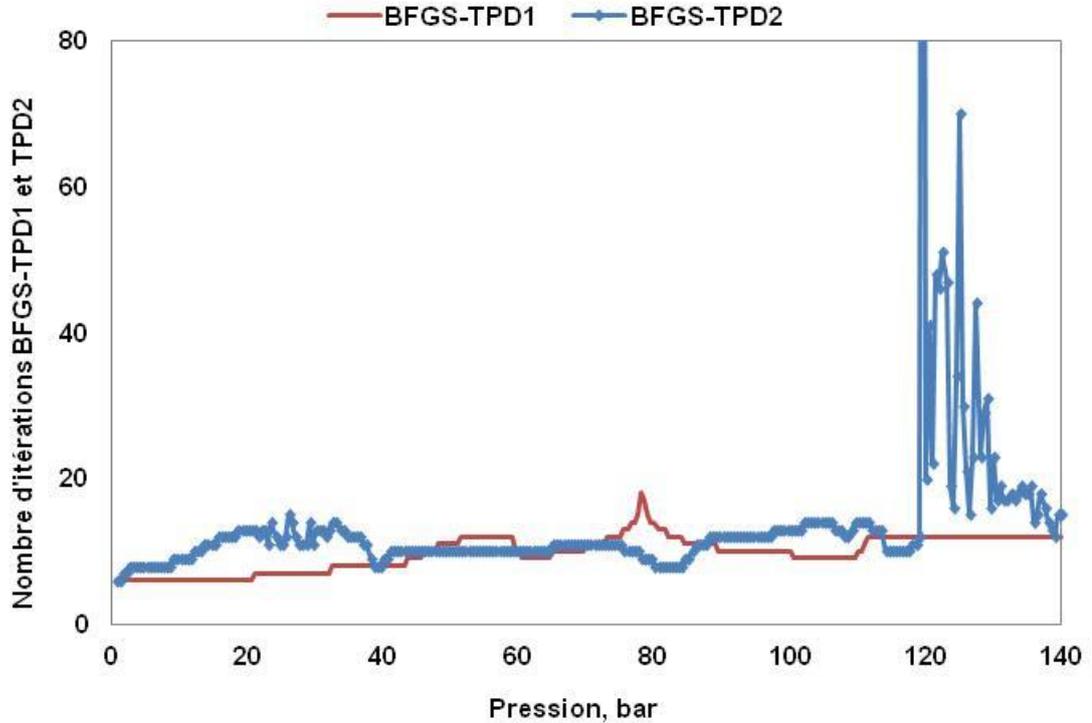


Figure 1. 27 Nombre d'itérations pour un calcul *BFGS* de la *TPD1* vs la *TPD2*, pour le mélange *MY10*, à $T=500$ K.

La **Figure 1.28** montre le nombre d'itérations de la *SSI* et de la méthode *BFGS* pour un calcul de stabilité de *TPD1* pour le mélange *Y8* à 335 K, où on observe le faible nombre d'itération de la méthode *BFGS* comparée à la *SSI*.

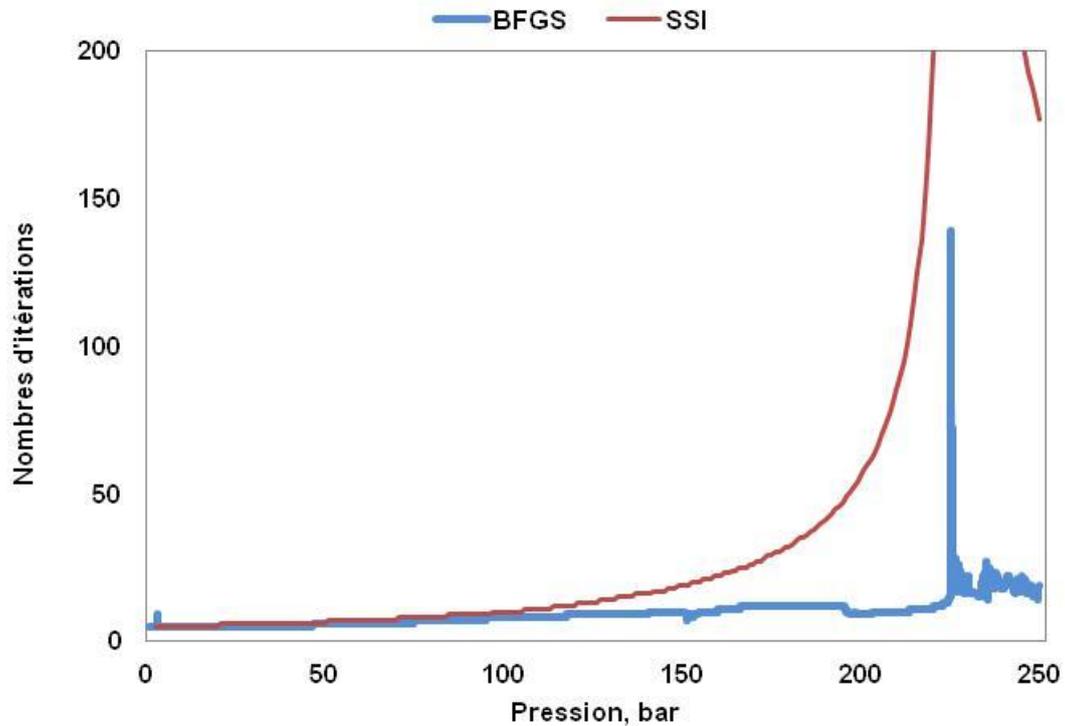


Figure 1.28 Nombre d'itérations du calcul de stabilité de la phase vapeur avec *SSI* vs *BFGS*, pour le mélange *Y8*, à $T=335$ K.

Les **Figures 1.29 – 1.31** représentent la norme du vecteur erreur pour un calcul liquide. Les **Figures 1.32 – 1.34** montrent, quant à elles, la norme du vecteur pour un calcul vapeur. On observe sur toutes les figures le faible nombre d'itération de cette méthode. Sauf, toutefois, sur la **Figure 1.34** où on voit un nombre d'itération important, ainsi que des fluctuations importantes de la norme due à la proximité avec la *STLL*.

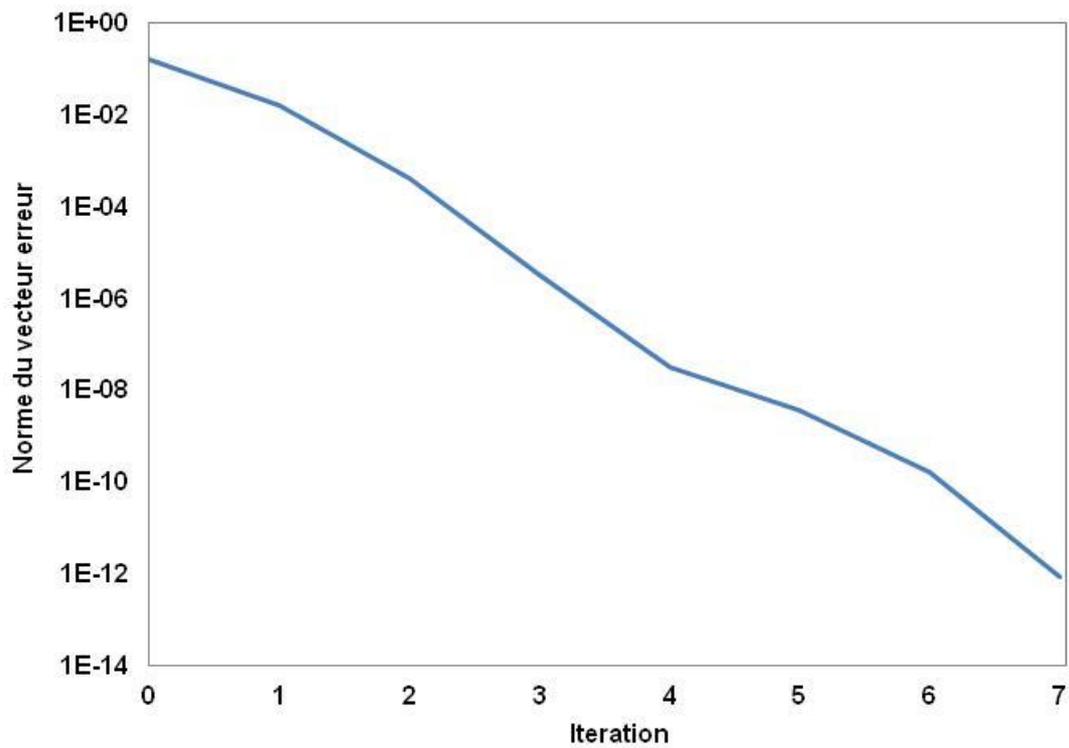


Figure 1.29 Norme du vecteur erreur du *BFGS* pour le cas liquide P=10 bar et T=335 K

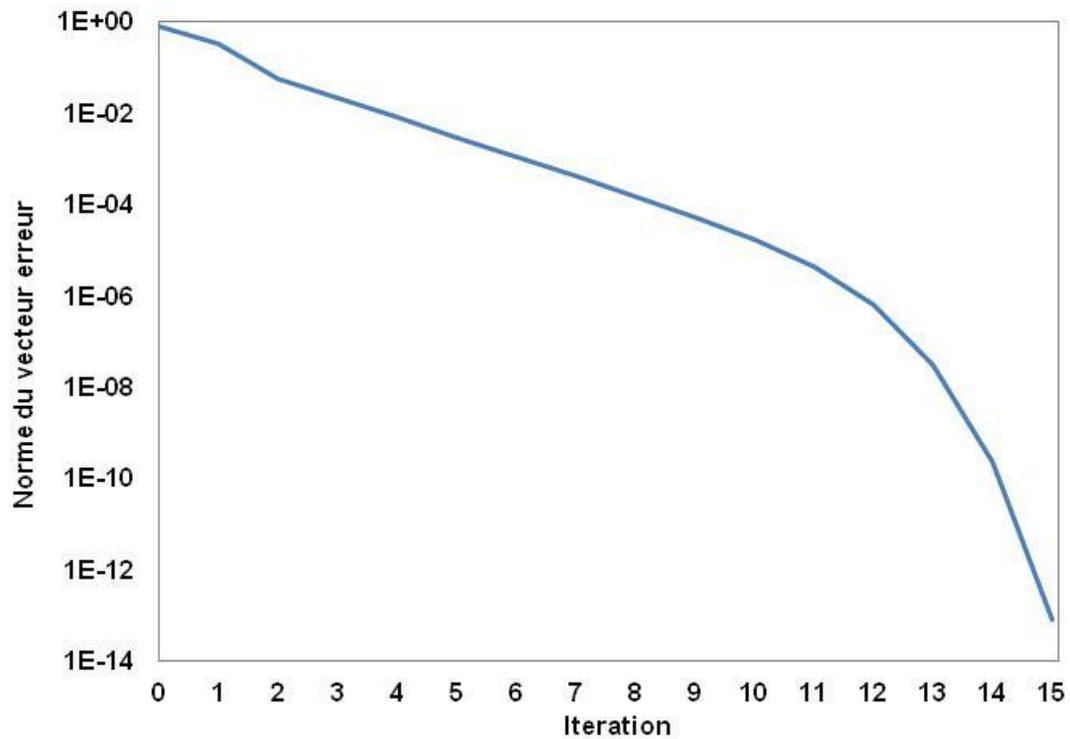


Figure 1.30 Norme du vecteur erreur du *BFGS* pour le cas liquide à P=73.82 bar et T=335 K

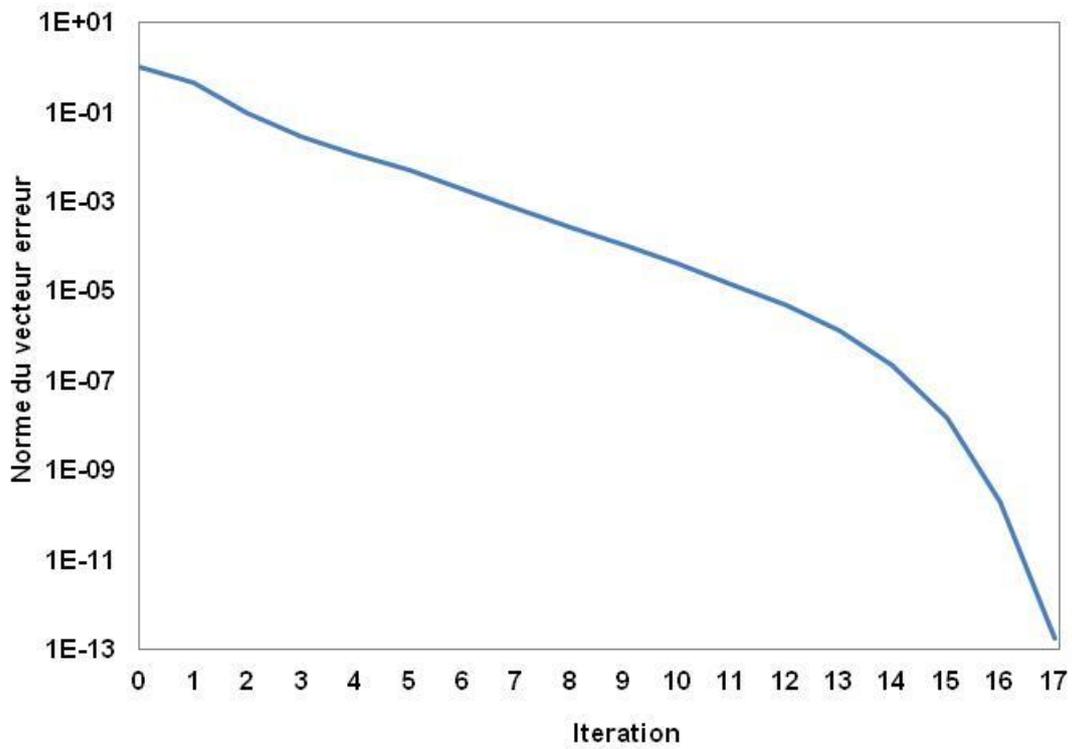


Figure 1.31 Norme du vecteur erreur du *BFGS* pour le cas liquide à $P=215.56$ bar et $T=335$ K

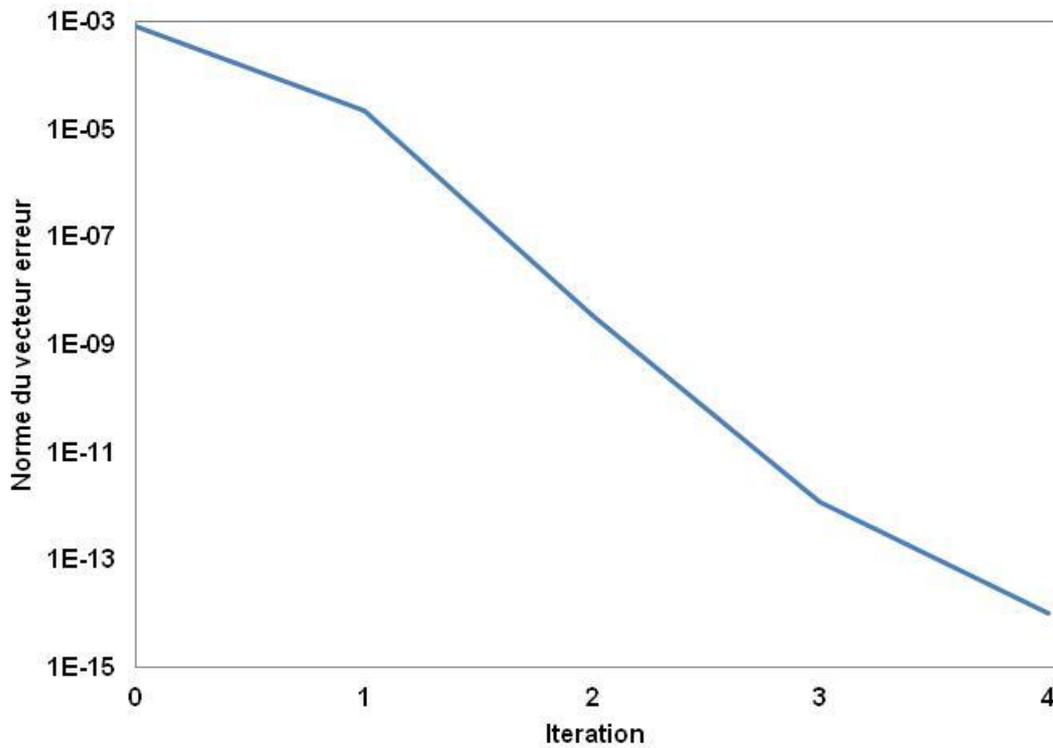


Figure 1.32 Norme du vecteur erreur du *BFGS* pour le cas vapeur à $P=10$ bar et $T=335$ K

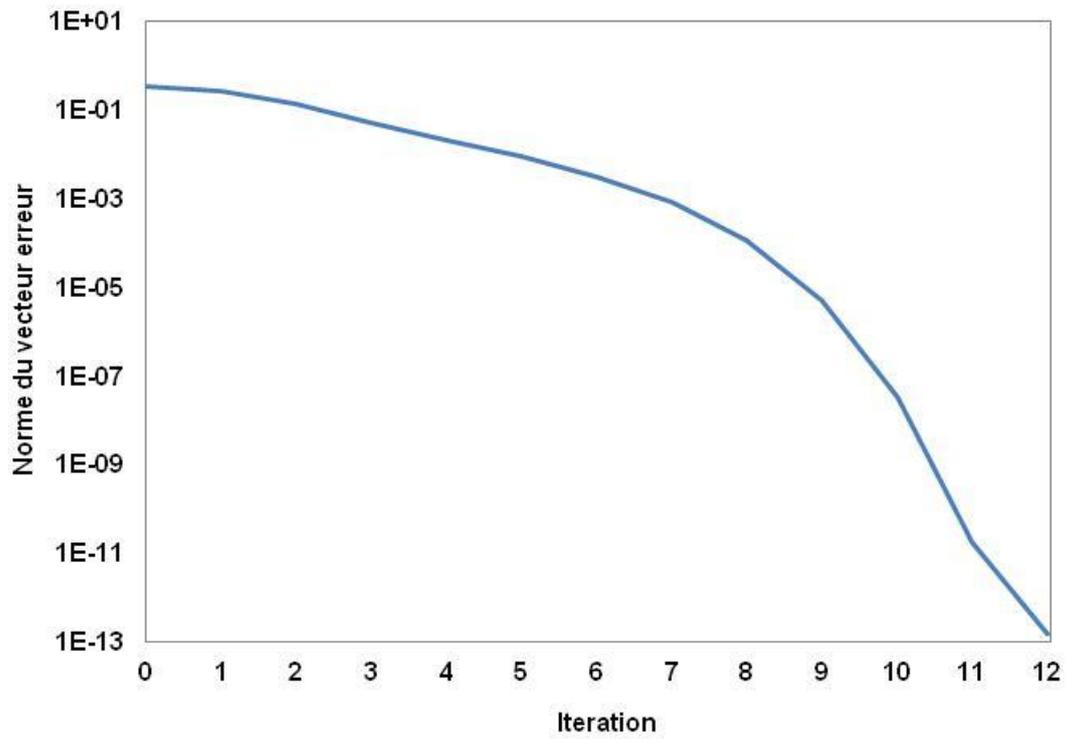


Figure 1.33 Norme du vecteur erreur du BFGS pour le cas vapeur à P=224 bar et T=335 K.

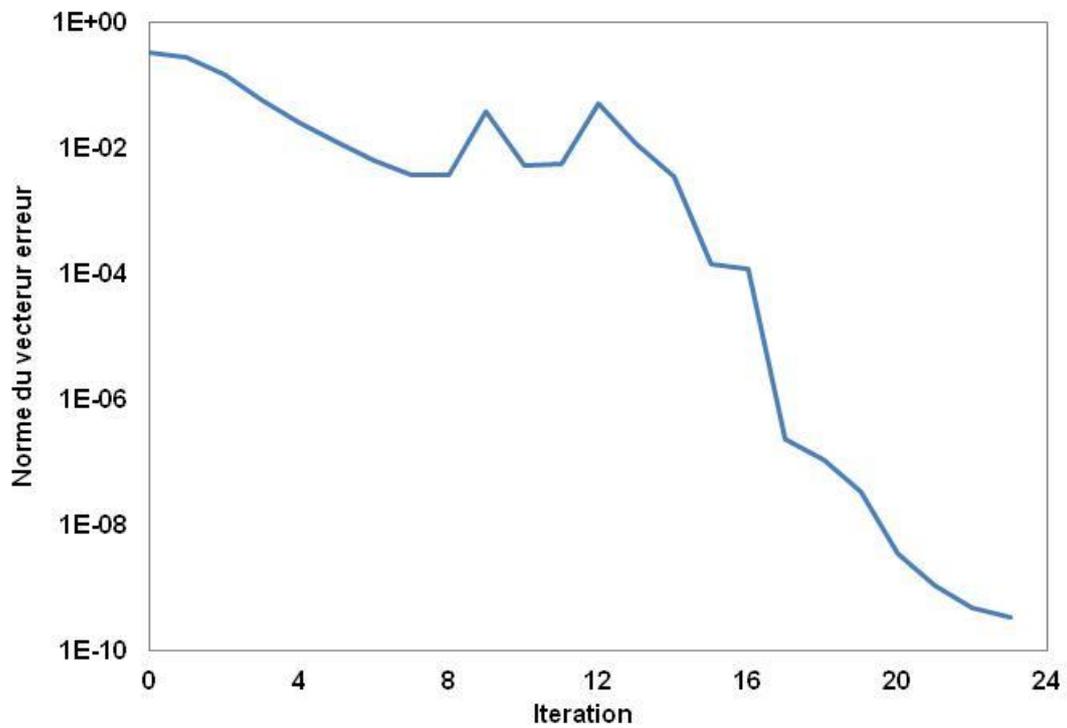


Figure 1.34 Norme du vecteur erreur du BFGS pour le cas vapeur à P=226 bar et T=335 K.

Chapitre 2

Calcul de stabilité au voisinage de singularités

2.1. Singularités

Pour les calculs d'équilibres de phases, les singularités sont des points d'un espace (P-T, P-V,...) au niveau desquels la Hessienne devient singulière, causant ainsi un accroissement considérable du nombre d'itérations. Pour la méthode *SSI*, c'est sur la spinodale (**Figure 1.5**) que la singularité apparaît pour une composition triviale, le nombre d'itération de la *SSI* s'accroît dramatiquement (pour le mélange *MY10*, 140252 itérations à $P=81$ bar). A la pression *STLL*, la singularité survient à une composition non triviale, et le nombre d'itération pour les méthodes d'ordre deux (Newton, quasi-Newton) s'y accroît (**Figure 1.23 et 1.25**) (Nichita et al 2007a). Citons encore, comme singularité remarquable, le point critique (Michelsen 1993, Heidemann 1994, Nichita 2006), où les phases liquides et vapeur sont confondues et nécessitent donc d'autres approches numériques.

2.2. Valeurs propres

La méthode des substitutions successives a une convergence linéaire, avec un taux de convergence déterminé par l'amplitude des valeurs propres de la matrice Hessienne, prise à la solution Y^∞ .

D'autre part, la convergence de la *SSI* implique que la plus grande valeur propre de la matrice des dérivées partielles H , soit inférieure à l'unité (Michelsen 1982a).

$$S_{ij} = \left(\frac{\partial \ln Y_i^{t+1}}{\partial \ln Y_j^t} \right)_{t=\infty} = -Y_j \left(\frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial \ln Y_j} \right)_{Y^\infty} \quad (2.1)$$

La matrice des dérivées partielles de D_{mod} , dérivée par rapport aux α_i (1.48) ; $i=1, nc$, est :

$$H_{ij} = \frac{\partial^2 D_{mod}}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j} = B_{ij} + \frac{1}{2} \delta_{ij} (\ln Y_i + \ln \varphi_i - d_i) \quad (2.2)$$

où :

$$B_{ij} = \delta_{ij} + \sqrt{Y_i Y_j} \frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial Y_j} \quad (2.3)$$

avec :

$$H = I - S \quad (2.4)$$

Les valeurs propres (λ) de S doivent satisfaire (Michelsen 1982a) :

$$\mathbf{Sx} = \lambda \mathbf{x} \quad (2.5)$$

ou bien :

$$-\phi \mathbf{Dx} = \lambda \mathbf{x} \quad (2.6)$$

avec :

$$\phi_{i,j} = \frac{\partial \ln \phi_i}{\partial Y_j} \text{ et } D_{ij} = \delta_{ij} Y_j$$

En multipliant l'équation (2.6) par le terme $\mathbf{D}^{\frac{1}{2}}$, et en posant $\mathbf{v} = \mathbf{D}^{\frac{1}{2}} \mathbf{x}$, celle-ci peut être réécrite comme suit :

$$\mathbf{D}^{\frac{1}{2}} \phi \mathbf{D}^{\frac{1}{2}} \mathbf{v} = -\lambda \mathbf{v} \quad (2.7)$$

ou bien :

$$\left(\mathbf{I} + \mathbf{D}^{\frac{1}{2}} \phi \mathbf{D}^{\frac{1}{2}} \right) \mathbf{v} = (1 - \lambda) \mathbf{v} \quad (2.8)$$

La matrice $\mathbf{I} + \mathbf{D}^{\frac{1}{2}} \phi \mathbf{D}^{\frac{1}{2}}$ est égale à la matrice \mathbf{B} de (2.4), qui n'est autre que la matrice Hessienne de D_{mod} , par rapport aux variables $\alpha_i = 2\sqrt{Y_i}$.

L'équation (2.8) devient :

$$\mathbf{Bv} = (1 - \lambda) \mathbf{v} \quad (2.9)$$

ou bien :

$$\lambda_{\mathbf{B}} = 1 - \lambda_S \quad (2.10)$$

Sachant que la convergence de la *SSI* nécessite que $|\lambda_s| < 1$, ce qui implique que toutes les valeurs propres de \mathbf{B} seront positives à la solution, d'où la condition pour le minimum de D_{mod} est satisfaite.

Dans ce qui suit nous posons :

$$\text{La Hessienne de } D_{mod} \text{ par rapport à } Y_i, \mathbf{H}_Y = \left(\frac{\partial^2 D_{mod}}{\partial Y_i \partial Y_j} \right).$$

$$\text{La Hessienne de } D_{mod} \text{ par rapport à } \alpha_i, \mathbf{H} = \left(\frac{\partial^2 D_{mod}}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j} \right).$$

Les **Figure 2.1** et **2.2** montrent les valeurs propres minimales de \mathbf{H}_Y et \mathbf{H} pour le mélange Y8, pour un calcul vapeur sur l'isotherme T=335 K. Les valeurs propres sont calculées à partir de la méthode sus-citée. On voit clairement sur la **Figure 2.1** que les deux minima de \mathbf{H}_Y et \mathbf{H} correspondent exactement aux intersections de l'isotherme avec la spinodale (P=73.82 bar, et P=215.56 bar)

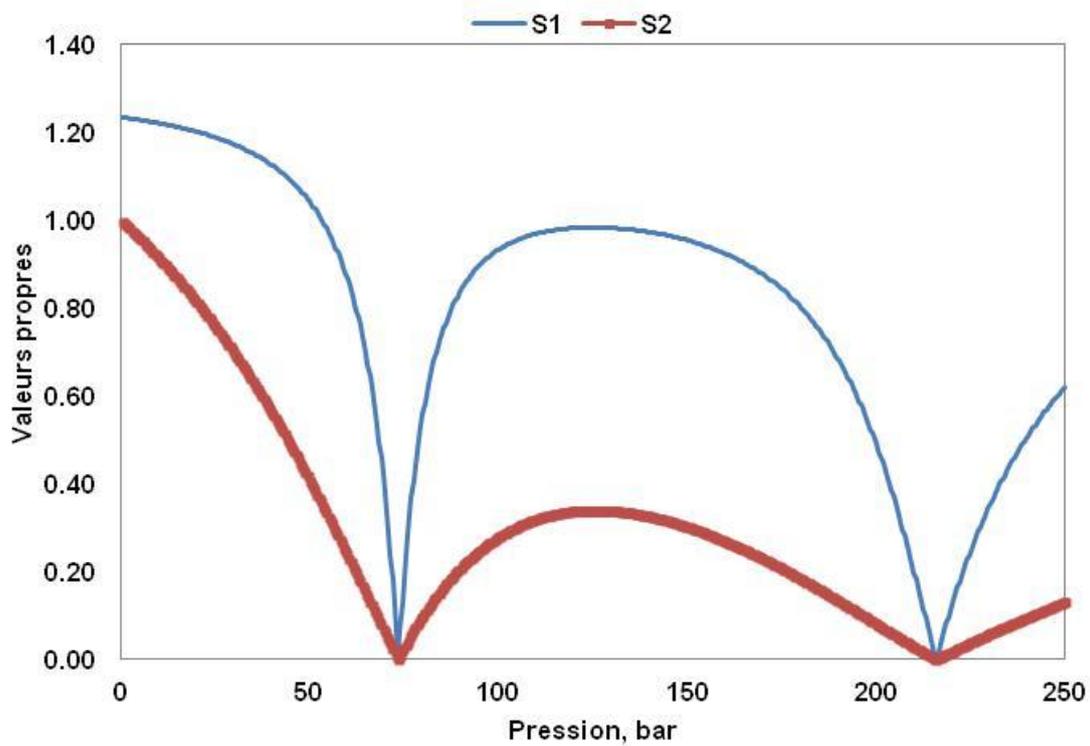


Figure 2.1. Valeurs propres minimales de H_Y et H pour le mélange Y8, calcul cas vapeur à T=335 K.

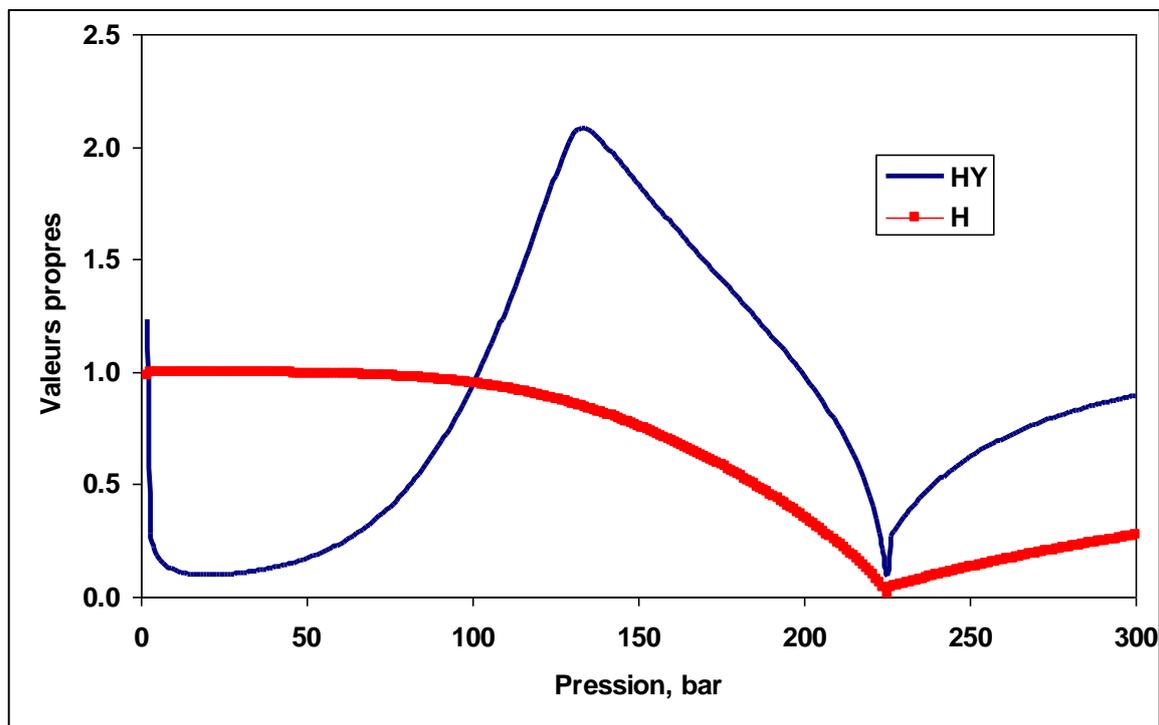


Figure 2.2. Valeurs propres minimales de H_Y et H pour le mélange Y8, calcul cas liquide à T=335 K.

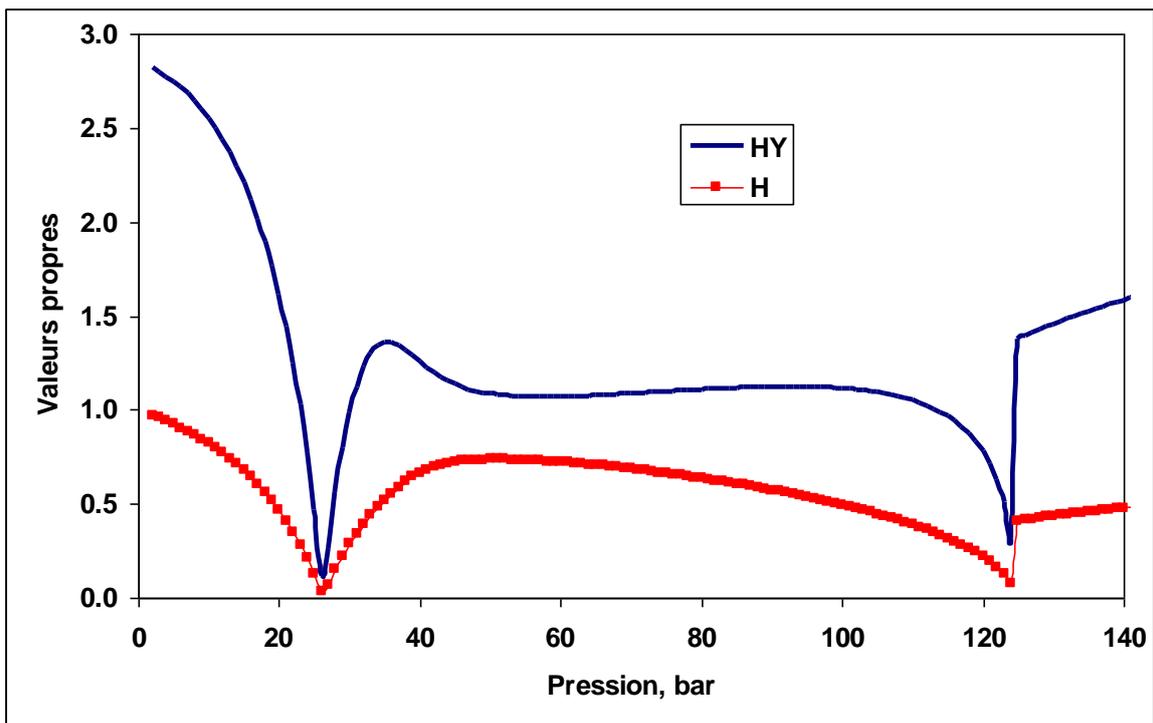


Figure 2.3. Valeurs propres minimales de H_Y et H pour le mélange *MY10*, calcul cas liquide à $T=500$ K.

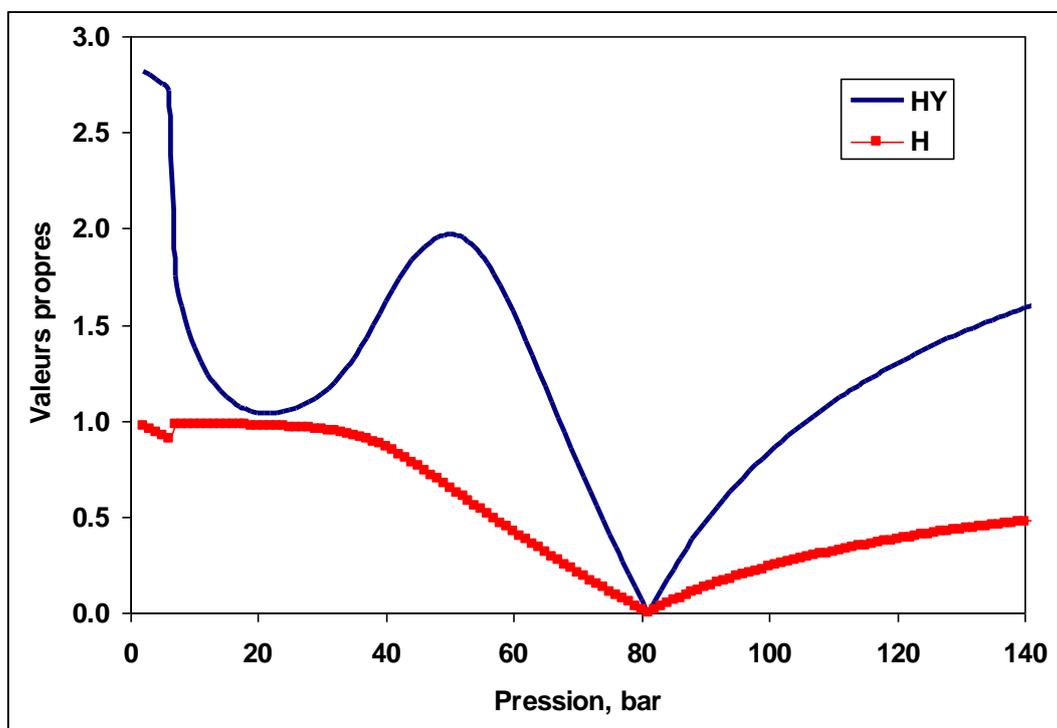


Figure 2.4. Valeurs propres minimales de H_Y et H pour le mélange *MY10*, calcul cas liquide à $T=500$ K.

2.3. Conditionnement

On appelle conditionnement d'une application linéaire inversible u le nombre $\kappa(u) = \|u\| \cdot \|u\|^{-1}$.

Le conditionnement de \mathbf{H} se définit de manière analogue, par rapport à la norme euclidienne, et est noté $\kappa(\mathbf{H})$.

Ce nombre peut être évalué de deux manières :

- Soient $(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$ les valeurs propres en valeurs absolues de \mathbf{H} rangées par ordre croissant. La matrice \mathbf{H}^{-1} a pour valeurs propres les inverses des valeurs propres $(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$.

Le nombre de conditionnement est calculé par le rapport de la plus importante des valeurs singulières à la plus petite. Alors

$$\kappa(\mathbf{H}) = \frac{\lambda_{\min}}{\lambda_{\max}} \quad (2.11)$$

- Ou bien, en faisant le produit du rayon spectral de la matrice Hessienne par celui de l'inverse de cette dernière.

λ_1' et λ_1'' sont respectivement le rayon spectral de la matrice Hessienne et son inverse.

Le nombre de conditionnement d'un système linéaire a pour finalité de déterminer la dépendance de la solution d'un problème par rapport aux données de ce système, et donc, ce nombre mesure le changement relatif de \mathbf{H} causé par un changement relatif, mais infinitésimal, sur le vecteur de variables. Remarquons cependant, qu'il n'existe aucune correspondance entre les valeurs propres minimales et les constituants.

Par définition, plus le nombre de conditionnement est proche du 1, plus le système est bien conditionné (i.e. : les solutions de ne dépendent pas beaucoup des entrées du problème). A l'inverse, plus ce nombre est grand, plus les solutions sont dépendantes par rapport aux entrées du problème.

Les **Figure 2.5** à **Figure 2.12** montrent les nombres de conditionnement des matrices Hessiennes \mathbf{H}_Y et \mathbf{H} pour le mélange Y8 à T=335K, et pour le mélange MY10 à 500K.

On voit clairement sur les **Figure 2.5**, **2.7** (pour le mélange Y8), et les **Figure 2.9**, et **2.11** (pour le mélange MY10) que la Hessienne \mathbf{H}_Y est mal conditionnée, contrairement à la matrice \mathbf{H} , qui ne l'est qu'au voisinage de l'intersection de l'isotherme (**Figure 2.6**, **2.12**) avec la spinodale et avec la *STLL* (**Figure 2.8**, **2.10**).

On voit clairement sur les **Figure 2.5** à **2.12** que, là où le nombre de conditionnement est grand, les valeurs propres minimales de la Hessienne tendent vers zéro (**Figure 2.1** à **2.4**). D'où, la pertinence de trouver une autres approche afin d'étudier efficacement les équilibre de phases aux voisinages proches de ces points.

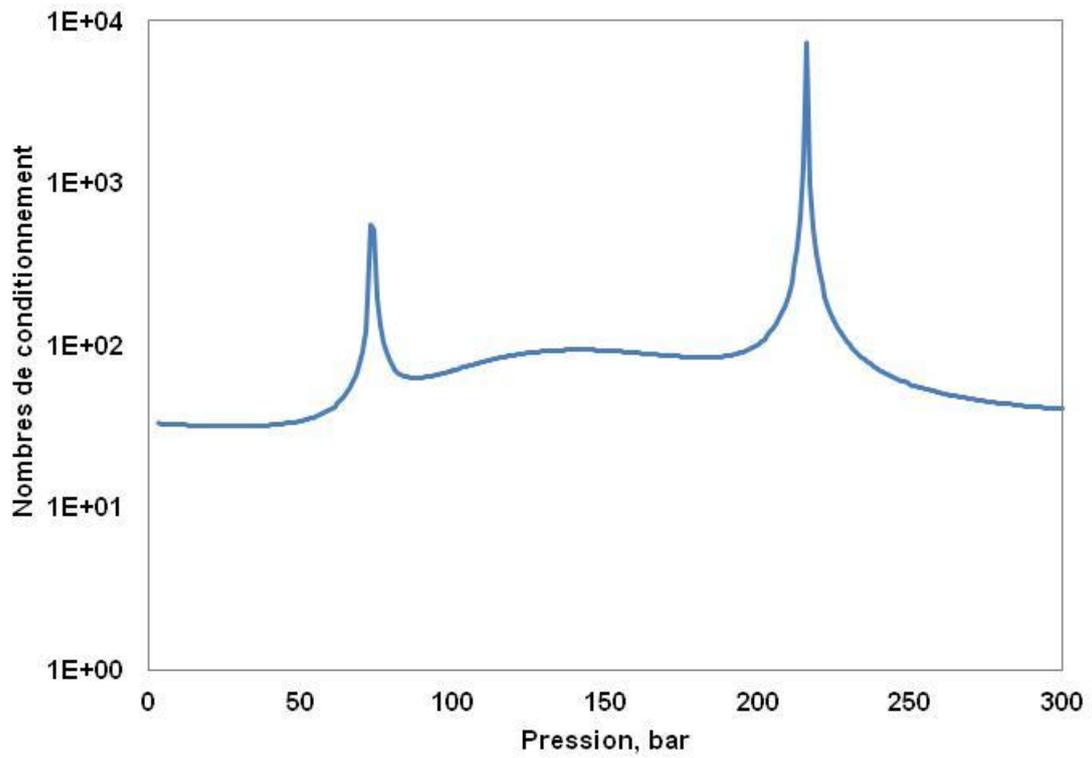


Figure 2.5 Conditionnement de H_Y pour le mélange Y8, calcul cas liquide à $T=335K$.

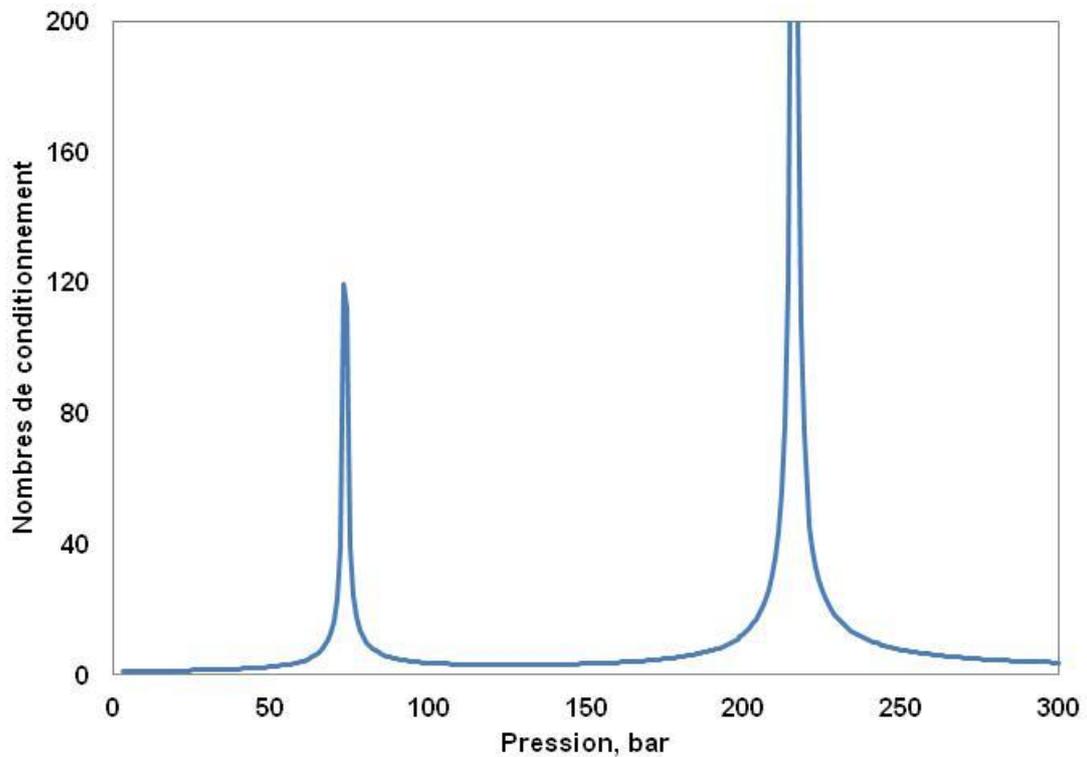


Figure 2.6 Conditionnement de la matrice H pour le mélange Y8, calcul cas liquide à $T=335 K$.

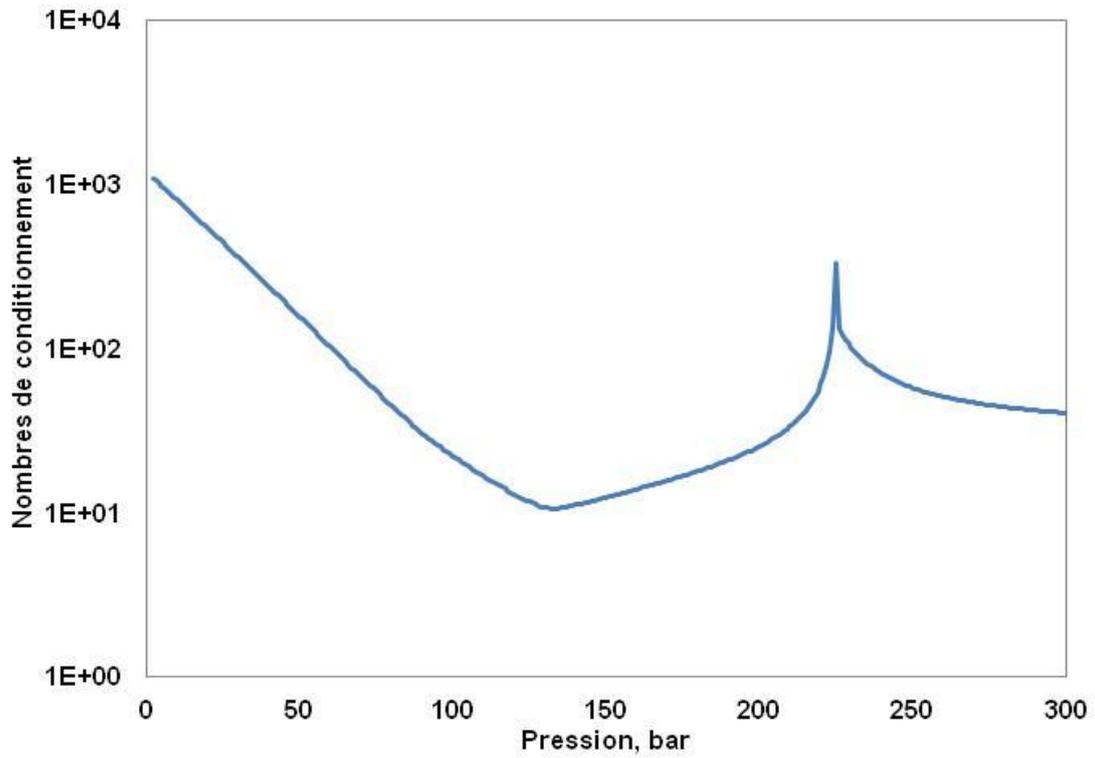


Figure 2.7 Conditionnement de H_Y pour le mélange Y8, calcul cas vapeur, à T=335 K.

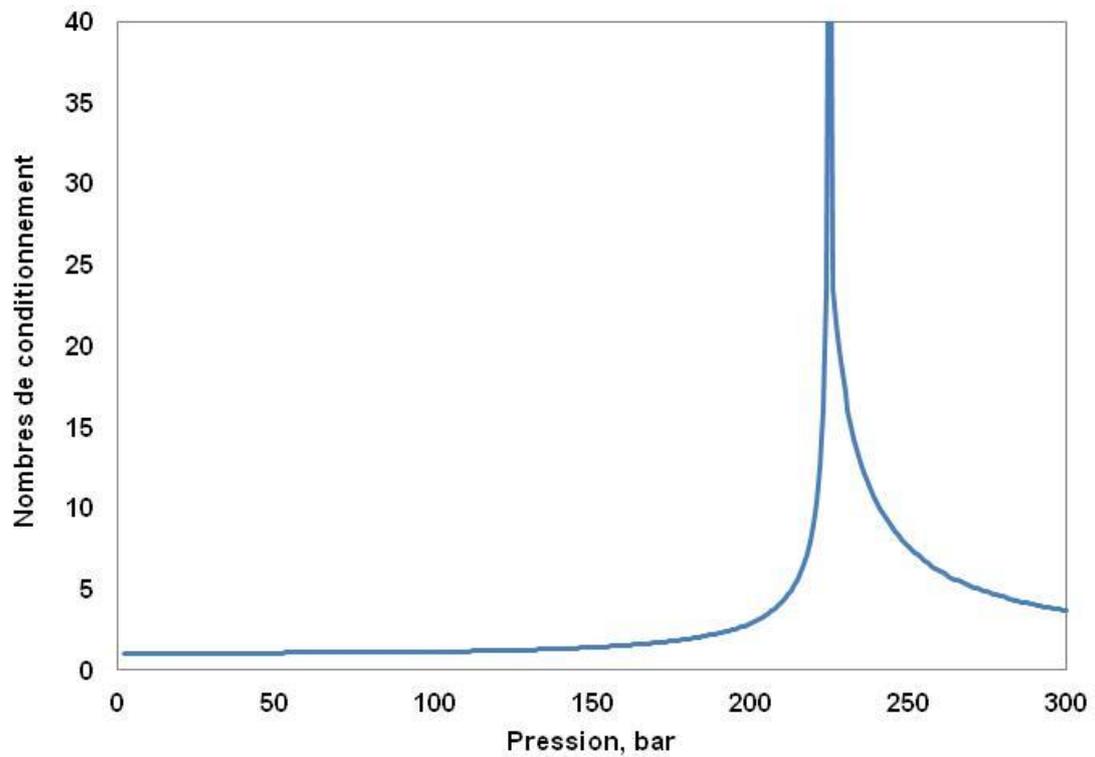


Figure 2.8 Conditionnement de la matrice H pour le mélange Y8, calcul cas vapeur, à T=335 K.

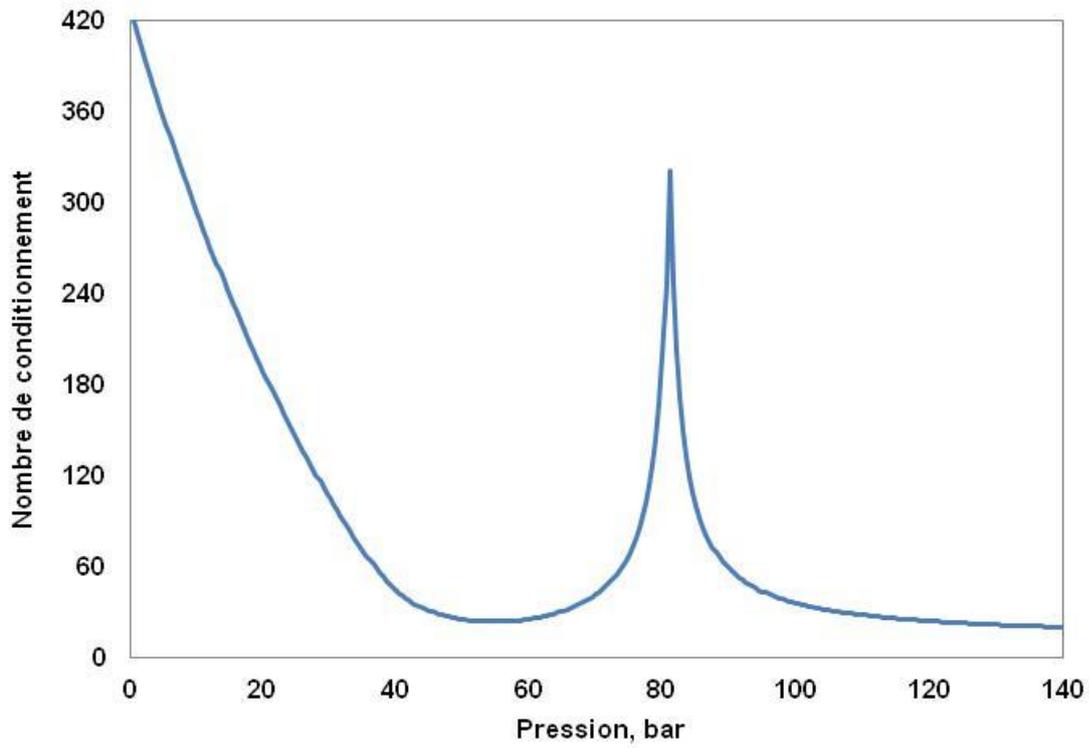


Figure 2.9 Conditionnement de la matrice H_Y pour le mélange MY10, calcul cas liquide, à T=500 K.

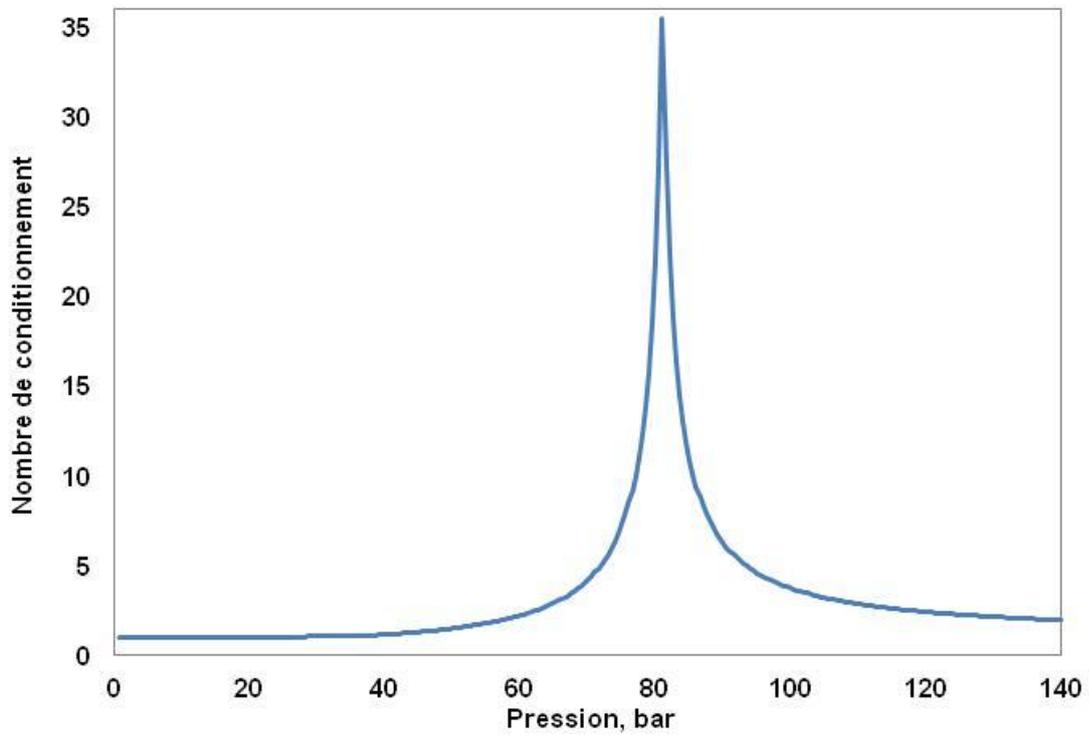


Figure 2.10 Conditionnement de la matrice H pour le mélange MY10, calcul cas liquide, à T=500 K.

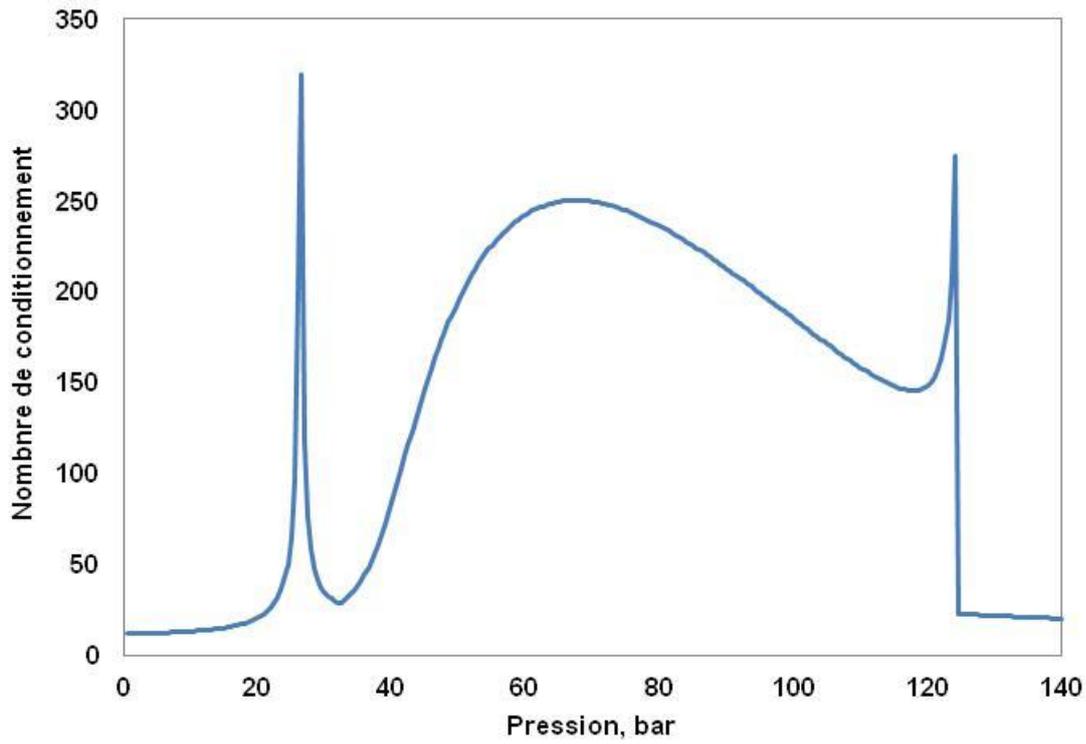


Figure 2.11 Conditionnement de la matrice H_Y pour le mélange MY10, calcul cas vapeur, à T=500 K.

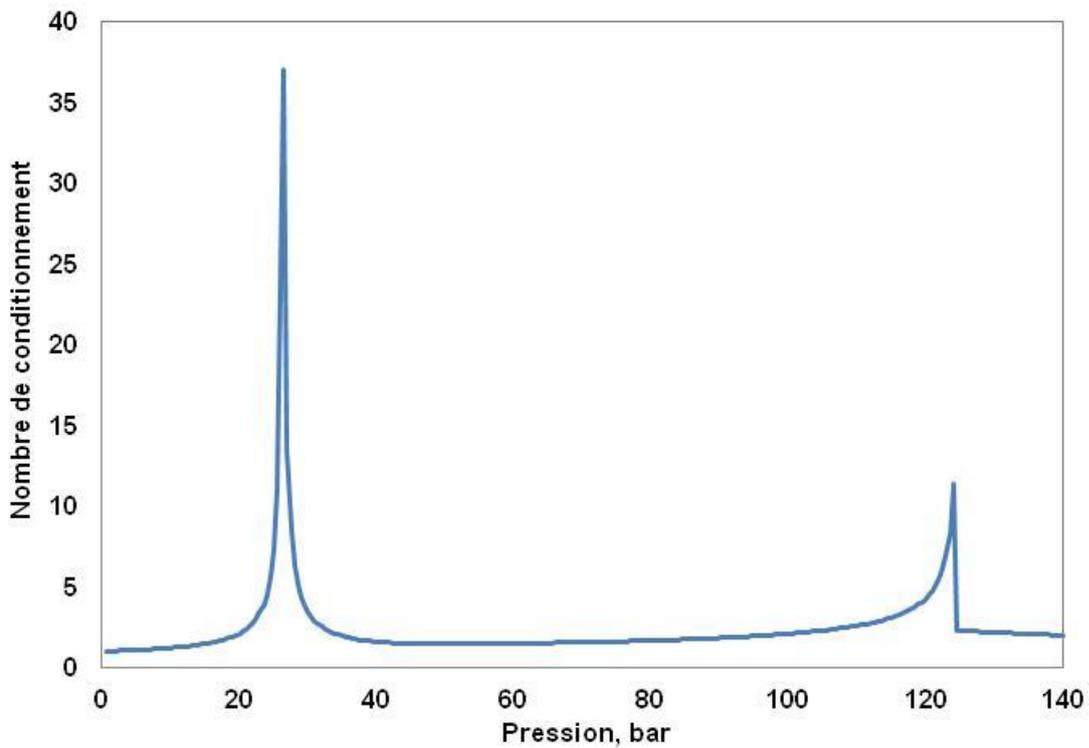


Figure 2.12 Conditionnement de la matrice H pour le mélange MY10, calcul cas vapeur, à T=500 K.

2.4. Fonctions coût modifiés :

La fonction *TPD* de Michelsen (1982a) peut être écrite sous la forme :

$$D(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{nc} x_i (\ln f_i(\mathbf{x}) - \ln f_i(\mathbf{z})) = \sum_{i=1}^{nc} x_i K_i(\mathbf{x}) \quad (2.13)$$

avec

$$K_i = \ln x_i + \ln \varphi_i(\mathbf{x}) - d_i \quad (2.14)$$

Ici nous considérons la fraction molaire de x_1 comme variable indépendante :

$$x_1 = 1 - \sum_{i=2}^{nc} x_i \quad (2.15)$$

Le problème à minimiser est le suivant :

Trouver $\min D(\mathbf{x})$

pour $0 \leq x_i \leq 1$; $i = 2, nc$.

Stateva et Tsvetkov (1994) ont proposé pour l'analyse de stabilité la fonction coût modifiée suivante :

$$\phi^* = \sum_{i=1}^{nc} (K_{i+1} - K_i)^2 \quad (2.16)$$

Pour des convenances de calculs, on posera :

$$K_{nc+1}(\mathbf{x}) = K_1(\mathbf{x}).$$

Le problème modifié à minimiser est :

Trouver $\min \phi(\mathbf{x})$

Pour $0 \leq x_i \leq 1$; $i = 2, nc$.

La valeur minimale de la fonction modifiée est :

$$\phi(\mathbf{x}^*) = 0$$

où $\mathbf{x} = \mathbf{x}^*$ sont les points stationnaires de ϕ pour :

$$K_1(\mathbf{x}) = K_2(\mathbf{x}) = \dots = K_{nc}(\mathbf{x}) = K^* \quad (2.17)$$

De l'équation 2.14 et 2.18 on déduit que :

$$K_i^* = K_i(\mathbf{x}^*) = \ln x_i^* + \ln \varphi_i(\mathbf{x}^*) - d_i \quad (2.18)$$

Géométriquement K_i^* est équivalent à $D(\mathbf{x})$ (voir section 1.1). La fonction ϕ a la particularité d'avoir les zéros aux mêmes fractions molaires que les points stationnaires de la *TPD* (Nichita et al 2009a), et ainsi on a l'égalité $K_i = D$. Et donc, K_i possède les mêmes caractéristiques que D (voir section 1.3). La fonction modifiée de Stateva et Tsvetkov a été utilisée par Nichita et Gomez (2009), mais uniquement pour des mélanges avec un nombre réduit de constituants. La forme de la Hessienne

(voir section suivante) caractérise une mise à l'échelle adverse, qui influence le comportement de toute méthode itérative, notamment les méthodes de type quasi-Newton.

Dans ce chapitre nous utiliserons une deuxième fonction coût modifiée pour l'analyse de stabilité (Nichita, 2012).

$$F = \sum_{i=1}^{nc} K_i^2 \quad (2.19)$$

Cette dernière fonction est plus simple que la fonction de Stateva et Tsvetkov, elle a donc les deux premières dérivées (soit le gradient et la Hessienne) plus simples, et, le plus important, une mise à l'échelle favorable est possible par un changement de variable.

Pour appliquer une méthode d'optimisation basée sur le gradient, on aura besoin (tout comme pour D) d'estimer le gradient pour la SSI et le BFGS. Pour la méthode de Newton, le gradient et la Hessienne des deux fonctions doivent être estimées.

2.4.1. Calcul des dérivés de la fonction Φ^*

a. Calcul du gradient de la fonction Φ^*

$$\frac{\partial \phi^*}{\partial Y_j} = \frac{\partial}{\partial Y_j} \left(\sum_{i=1}^{nc} (K_{i+1} - K_i)^2 \right) = 2 \sum_{i=1}^{nc} (K_{i+1} - K_i) \left(\frac{\partial K_{i+1}}{\partial Y_j} - \frac{\partial K_i}{\partial Y_j} \right); j=1, nc \quad (2.20)$$

$$\frac{\partial \phi^*}{\partial Y_j} = 2 \sum_i (K_{i+1} - K_i) \left(\frac{\partial \ln \varphi_{i+1}}{\partial Y_j} - \frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial Y_j} + \frac{\delta_{i+1j}}{Y_{i+1}} - \frac{\delta_{ij}}{Y_i} \right); i, j=1, nc \quad (2.21)$$

$$= 2 \left[(-K_{j+1} + 2K_j - K_{j-1}) \frac{1}{Y_j} + \frac{1}{Y_{tot}} \sum_i (K_{i+1} - K_i) \left(\frac{\partial \ln \varphi_{i+1}}{\partial Y_j} - \frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial Y_j} \right) \right]; i, j = 1, nc \quad (2.22)$$

avec

$$\frac{\partial K_i}{\partial Y_j} = \frac{\delta_{ij}}{Y_i} + \frac{1}{Y_{tot}} \left[\frac{\partial \ln \varphi_i(\mathbf{x})}{\partial x_j} - \sum_{k=1}^{nc} \frac{\partial \ln \varphi_i(\mathbf{x})}{\partial x_k} x_k \right]; i, j = 1, nc \quad (2.24)$$

b. Hessienne de la fonction Φ^*

$$\frac{\partial}{\partial Y_l} \left(\frac{\partial \phi^*}{\partial Y_j} \right) = 2 \frac{\partial}{\partial Y_l} \left[(-K_{j+1} + 2K_j - K_{j-1}) \frac{1}{Y_j} + \frac{1}{Y_{tot}} \sum_i (K_{i+1} - K_i) \left(\frac{\partial \ln \varphi_{i+1}}{\partial Y_j} - \frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial Y_j} \right) \right]$$

; $i, j = 1, nc$

Procédons au changement de notations suivant :

$$A_j = \left(-K_{j+1} + 2K_j - K_{j-1} \right) \frac{1}{Y_j} \quad (2.25a)$$

$$B_i = (K_{i+1} - K_i) \quad (2.25b)$$

$$C_{ij} = \left(\frac{\partial \ln \varphi_{i+1}(\mathbf{x})}{\partial x_j} - \left(\sum_{k=1}^{nc} \frac{\partial \ln \varphi_{i+1}(\mathbf{x})}{\partial x_k} x_k \right) - \frac{\partial \ln \varphi_i(\mathbf{x})}{\partial x_j} + \left(\sum_{k=1}^{nc} \frac{\partial \ln \varphi_i(\mathbf{x})}{\partial x_k} x_k \right) \right) ; i, j = 1, nc \quad (2.25c)$$

Ceci étant,

$$\frac{\partial A_j}{\partial Y_l} = \left(-\frac{\partial K_{j+1}}{\partial Y_l} + 2\frac{\partial K_j}{\partial Y_l} - \frac{\partial K_{j-1}}{\partial Y_l} \right) \frac{1}{Y_j} + (K_{j+1} - 2K_j + K_{j-1}) \frac{\delta_{jl}}{Y_j^2} \quad (2.26a)$$

$$\frac{\partial B_i}{\partial Y_l} = \left(\frac{\partial K_i}{\partial Y_l} - \frac{\partial K_{i+1}}{\partial Y_l} \right) \quad (2.26b)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{ij}}{\partial Y_l} = & \frac{\partial}{\partial Y_l} \left(\frac{\partial \ln \varphi_{i+1}(\mathbf{x})}{\partial x_j} \right) + \sum_{k=1}^{nc} x_k \frac{\partial}{\partial Y_l} \frac{\partial \ln \varphi_{i+1}(\mathbf{x})}{\partial x_k} + \sum_{k=1}^{nc} \frac{\partial x_k}{\partial Y_l} \frac{\partial \ln \varphi_{i+1}(\mathbf{x})}{\partial x_k} + \\ & \sum_k x_k \frac{\partial}{\partial Y_l} \frac{\partial \ln \varphi_i(\mathbf{x})}{\partial x_k} + \sum_k \frac{\partial x_k}{\partial Y_l} \frac{\partial \ln \varphi_i(\mathbf{x})}{\partial x_k} - \frac{\partial}{\partial Y_l} \frac{\partial \ln \varphi_i(\mathbf{x})}{\partial x_j} ; i, j, k, l = 1, nc \end{aligned} \quad (2.26c)$$

avec :

$$\sum_{k=1}^{nc} \frac{\partial x_k}{\partial Y_l} \frac{\partial \ln \varphi_i(\mathbf{x})}{\partial x_k} = \frac{1}{Y_{tot}} \left[\frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial x_l} + \sum_k x_k \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial x_m} \right) \right] \quad (2.27)$$

$$\frac{\partial}{\partial Y_l} \left(\frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial x_k} \right) = \sum_m \frac{\partial}{\partial x_m} \left(\frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial x_k} \right) \frac{\partial x_m}{\partial Y_l} = \frac{1}{Y_{tot}^2} \left[\frac{\partial^2 \ln \varphi_i(\mathbf{x})}{\partial x_l \partial x_k} - \sum_{m=1}^{nc} \frac{\partial \ln \varphi_i(\mathbf{x})}{\partial x_m \partial x_k} x_m \right] \quad (2.28)$$

d'où :

$$\frac{\partial}{\partial Y_l} \left(\frac{\partial \phi^*}{\partial Y_j} \right) = \frac{\partial A_j}{\partial Y_l} + \frac{1}{Y_{tot}^2} \sum_i \left[C_{ij} \frac{\partial B_i}{\partial Y_l} + B_i \frac{\partial C_{ij}}{\partial Y_l} \right] - \frac{2}{Y_{tot}^3} \sum_i [B_i C_{ij}] \quad i, j, k, l, m=1, nc \quad (2.29)$$

2.4.2. Calcul des dérivés de la fonction F

a. Calcul du gradient de la fonction F

$$\frac{\partial F}{\partial Y_j} = \frac{\partial}{\partial Y_j} \sum_{i=1}^{nc} (K_i^2) = 2 \sum_{i=1}^{nc} K_i \frac{\partial K_i}{\partial Y_j} ; i, j = 1, nc \quad (2.30)$$

b. Hessienne de la fonction F

$$\frac{\partial^2 F}{\partial Y_t \partial Y_j} = 2 \sum_i \left(\frac{\partial K_i}{\partial Y_t} \frac{\partial K_i}{\partial Y_j} + K_i \frac{\partial^2 K_i}{\partial Y_t \partial Y_j} \right); \quad i, j, t=1, nc. \quad (2.31)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial Y_h} \left(\frac{\partial K_i}{\partial Y_j} \right) &= \frac{\partial}{\partial Y_h} \left[\frac{\delta_{ij}}{Y_i} + \frac{1}{Y_{tot}} \left(\frac{\partial \ln \varphi_i(\mathbf{x})}{\partial x_j} - \sum_{k=1}^{nc} \frac{\partial \ln \varphi_i(\mathbf{x})}{\partial x_k} x_k \right) \right] \\ &= \sum_k \left[\frac{\partial}{\partial Y_h} \left(\frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial x_k} \right) \frac{(\delta_{kj} - x_k)}{Y_{tot}} + \frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial x_k} \frac{\partial}{\partial Y_h} (\delta_{kj} - x_k) \right] - \frac{\delta_{ij} \delta_{ih}}{Y_i^2}; \quad h, i, j, k=1, nc \end{aligned} \quad (2.32)$$

avec :

$$\frac{\partial}{\partial Y_h} \left(\frac{\delta_{kj} - x_k}{Y_T} \right) = - \frac{\delta_{kh}}{Y_T^2} \quad (2.33)$$

$$\frac{\partial}{\partial Y_h} \left(\frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial x_k} \right) = \sum_m \frac{\partial}{\partial x_m} \left(\frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial x_k} \right) \frac{\partial x_m}{\partial Y_h} = \frac{1}{Y_{tot}^2} \left[\frac{\partial^2 \ln \varphi_i(\mathbf{x})}{\partial x_h \partial x_k} - \sum_{m=1}^{nc} \frac{\partial \ln \varphi_i(\mathbf{x})}{\partial x_m \partial x_k} x_m \right] \quad (2.34)$$

L'équation (2.32) devient :

$$\frac{\partial}{\partial Y_h} \left(\frac{\partial K_i}{\partial Y_j} \right) = \frac{1}{Y_{tot}^2} \frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial x_j} + \frac{1}{Y_{tot}} \left[\frac{\partial}{\partial Y_h} \left(\frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial x_j} \right) - \sum_k \left[\frac{\partial}{\partial Y_h} \left(\frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial x_k} \right) x_k \right] \right] - \frac{\delta_{ij} \delta_{ih}}{Y_i^2} \quad (2.35)$$

A l'instar de la fonction *TPD*, on peut aussi distinguer sur le plan *T-P*, différentes régions, pour le test de stabilité d'un système diphasique pour les fonctions modifiées Φ .

Les **Figures 2.13** à **2.17** sont les représentations graphiques de celles-ci pour des calculs de stabilité du mélange binaire C_1/nC_{10} à $T=350$ K, et à différentes pressions (voir section 1.4.3).

A l'intersection avec la spinodale, la fonction modifiée Φ , prend deux valeur minimale positives (**Figures 2.13 a-b** et **Figures 2.14 a-b**). Il est clairement visible ici, que les points d'inflexions négatifs de la *TPD* (**Figures 1.7 a-b**) sont convertis en minima positifs.

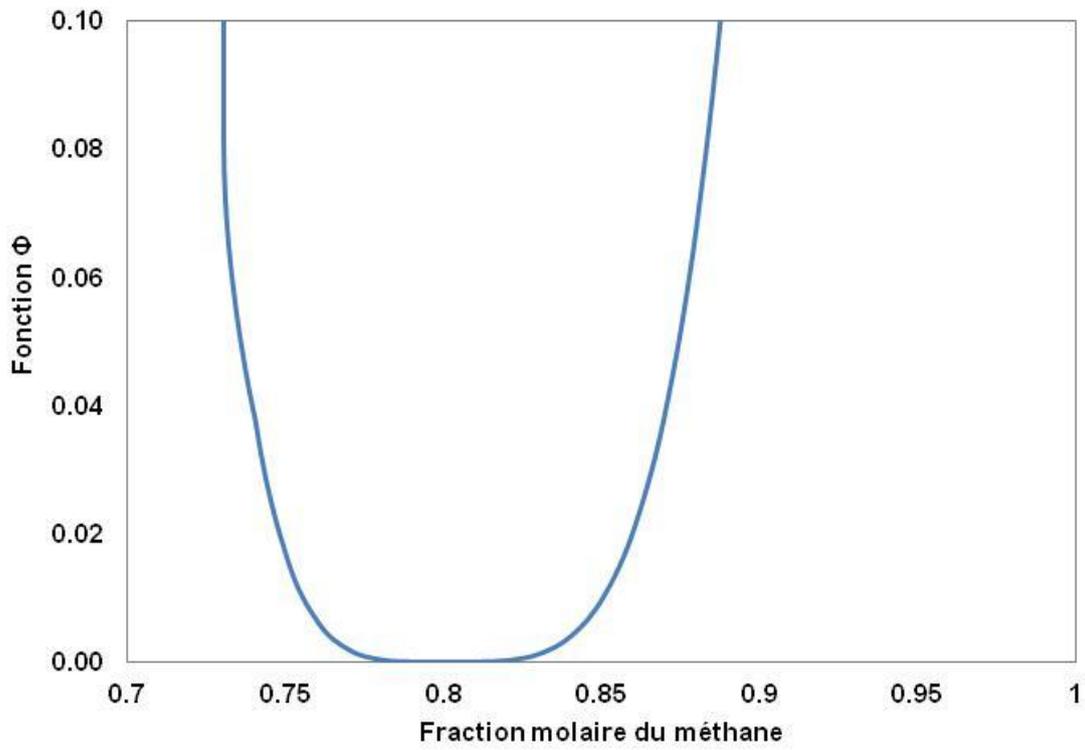
Au point d'intersection de l'isotherme avec l'enveloppe de phase, on observe que là où la fonction *TPD* possédait deux minima positifs et maximum local (**Figures 1.8**), la fonction modifiée Φ possède, en plus de ces deux minima, un troisième minimum, qui n'est autre que le maximum local de la fonction *TPD* converti en minimum **Figures 2.15**.

Les **Figures 2.16** représentent le comportement de la fonction Φ à la pression *STLL*, où les deux minima (l'un trivial l'autre non trivial) correspondent à la valeur nulle de la fonction Φ . Aussi, on constate que le point selle de la fonction *TPD* (**Figures 1.9**), et converti en un minimum local positif.

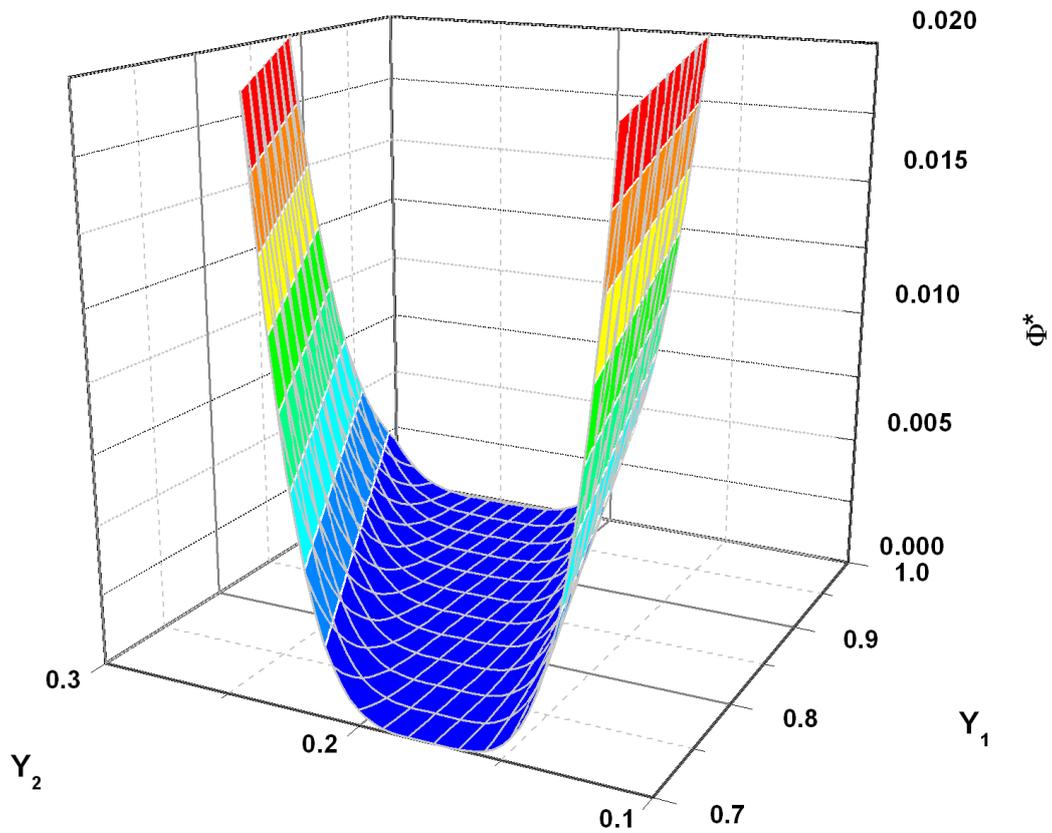
On voit sur les **Figures 2.17** que le minimum local tend vers devenir un point selle (au delà de la pression *STLL*).

Les **Figures 2.18** à **2.22** sont les représentations graphiques de la fonction F, pour des calculs de stabilité du mélange binaire C_1/nC_{10} à $T=350$ K, et aux mêmes pressions que précédemment.

(a)

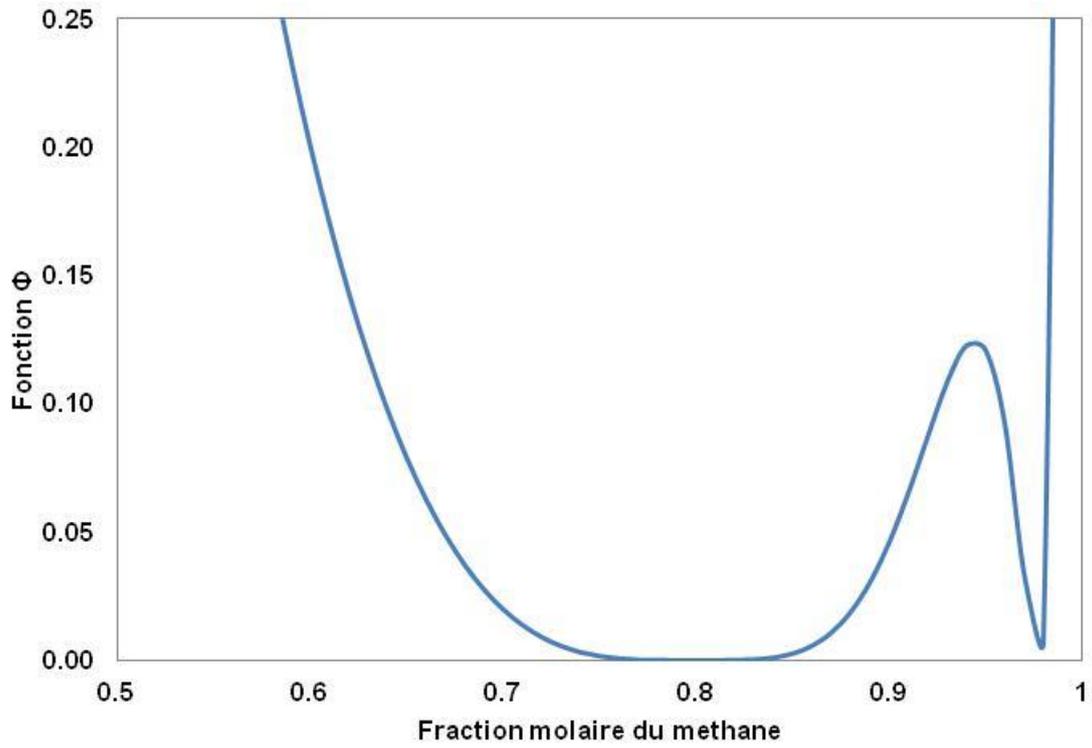


(b)

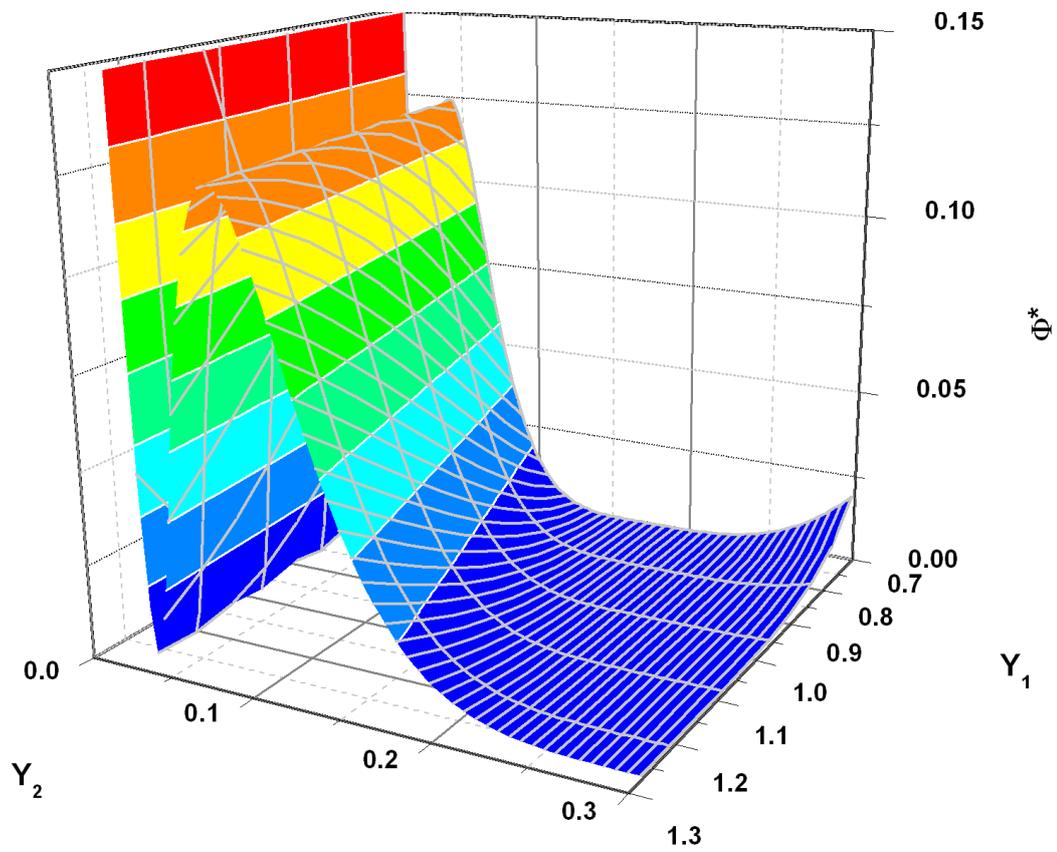


Figures 2.13 Fonction Φ pour le mélange binaire C_1/nC_{10} à $T=350$ K et $P=22.7$ bar: a) Φ vs fraction molaire du méthane; b) Φ vs Y_1/Y_2

(a)

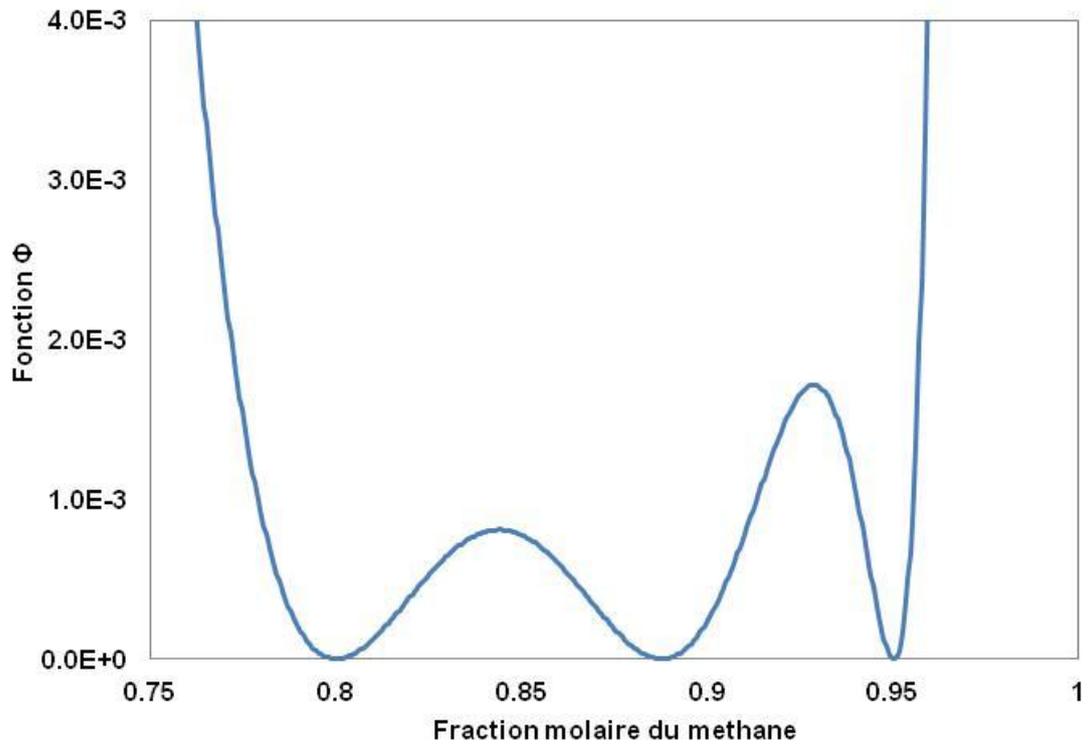


(b)

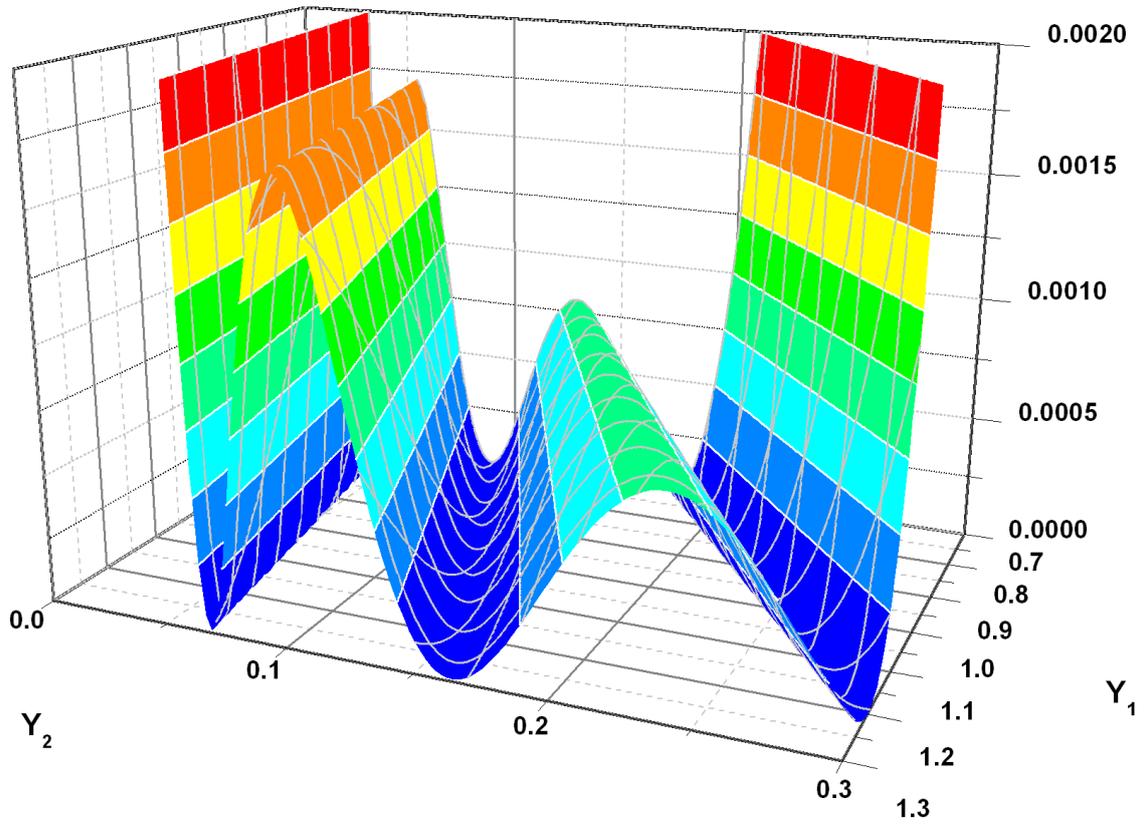


Figures 2.14 Fonction Φ pour le mélange binaire C_1/nC_{10} à $T=350$ K et $P=288.5$ bar: a) Φ vs fraction molaire du méthane; b) Fonction coût modifiée Φ^* vs Y_1/Y_2

(a)



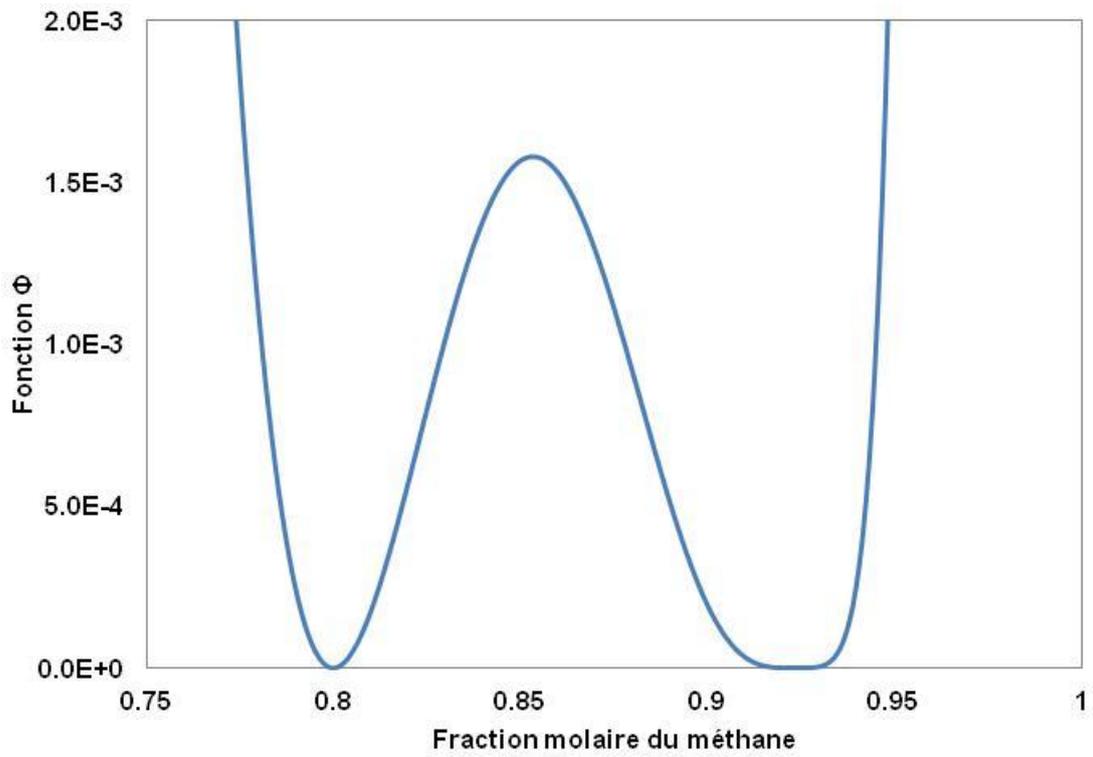
(b)



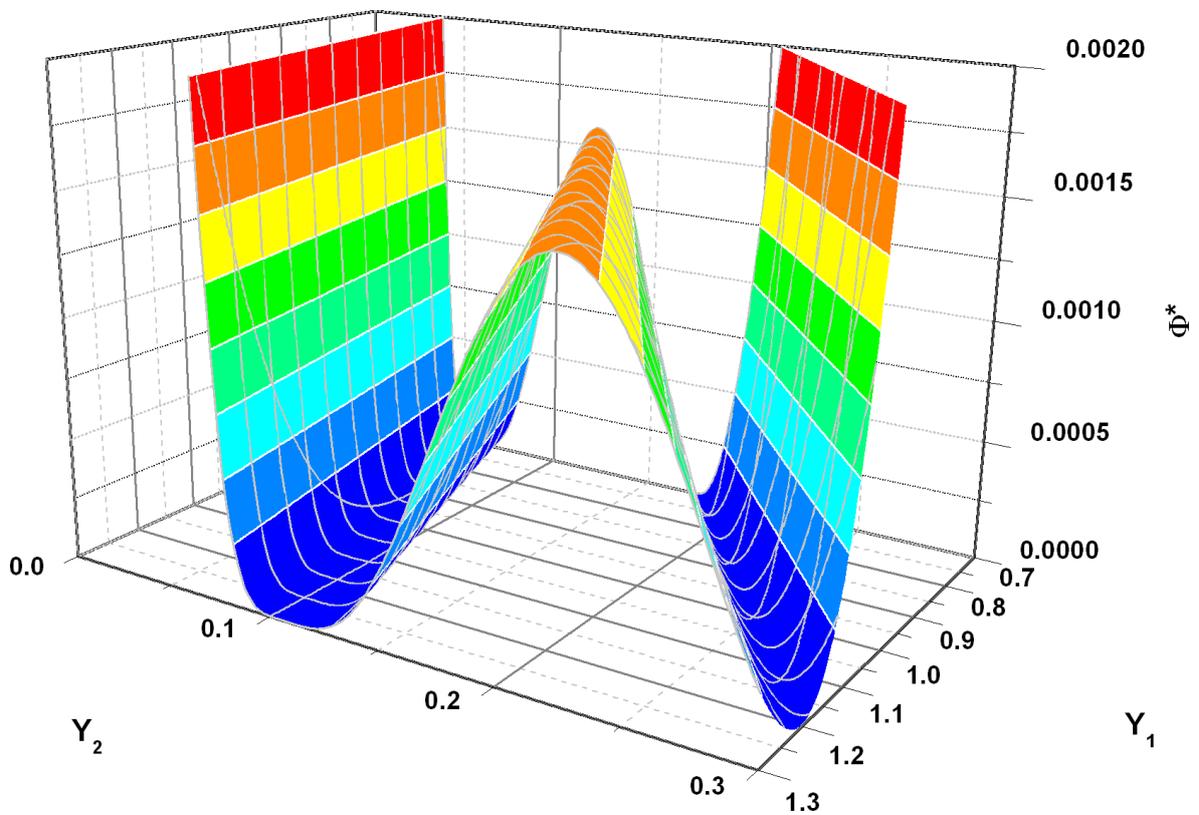
Figures 2.15 Fonction Φ pour le mélange binaire C_1/nC_{10} à $T=350$ K et $P=345.3$ bar :

a) Φ vs fraction molaire du méthane; b) Fonction coût modifiée Φ vs Y_1/Y_2 .

(a)



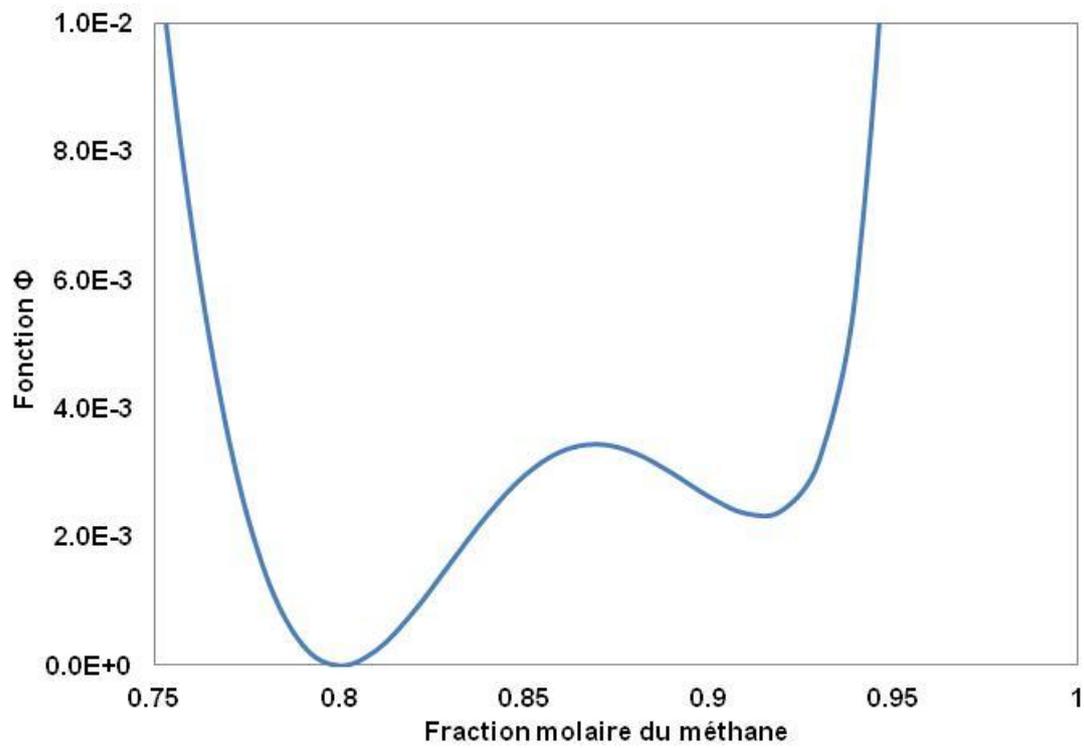
(b)



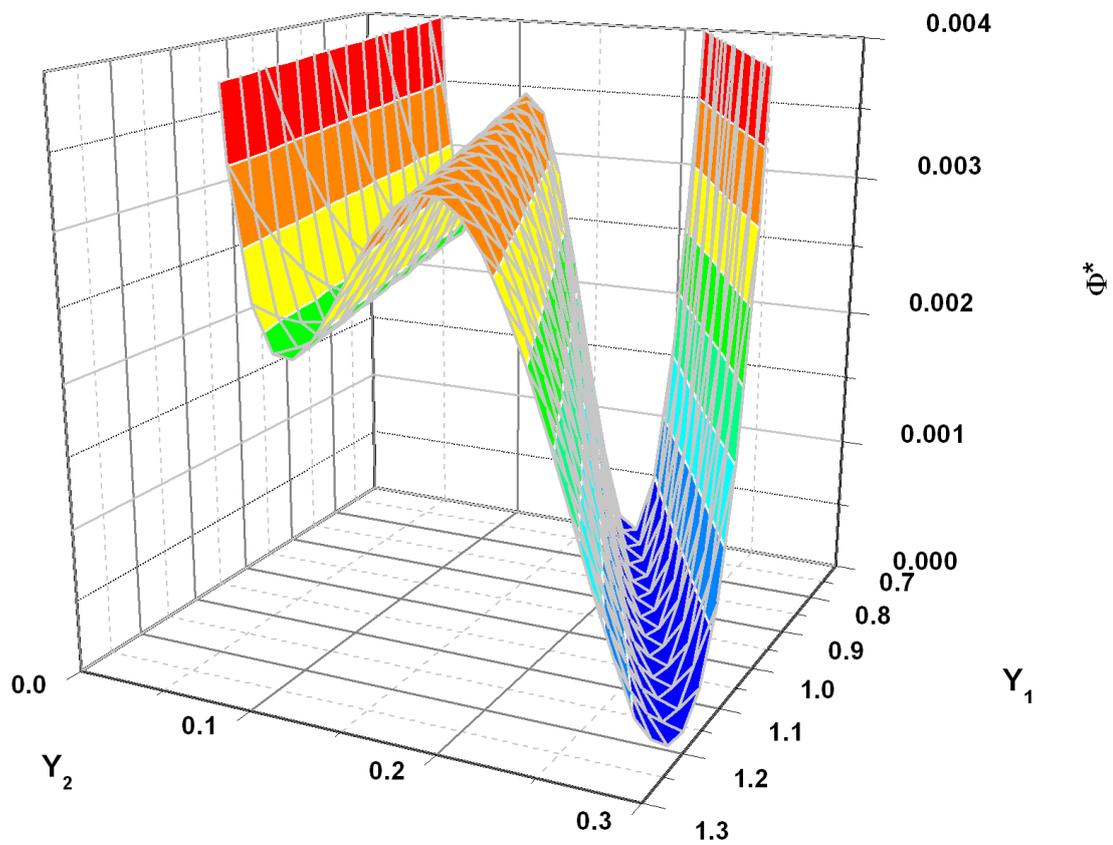
Figures 2.16 Fonction Φ pour le mélange binaire C_1/nC_{10} à $T=350$ K et $P=355.8$ bar :

a) Φ vs fraction molaire du méthane; b) Fonction coût modifiée Φ^* vs Y_1/Y_2

(a)



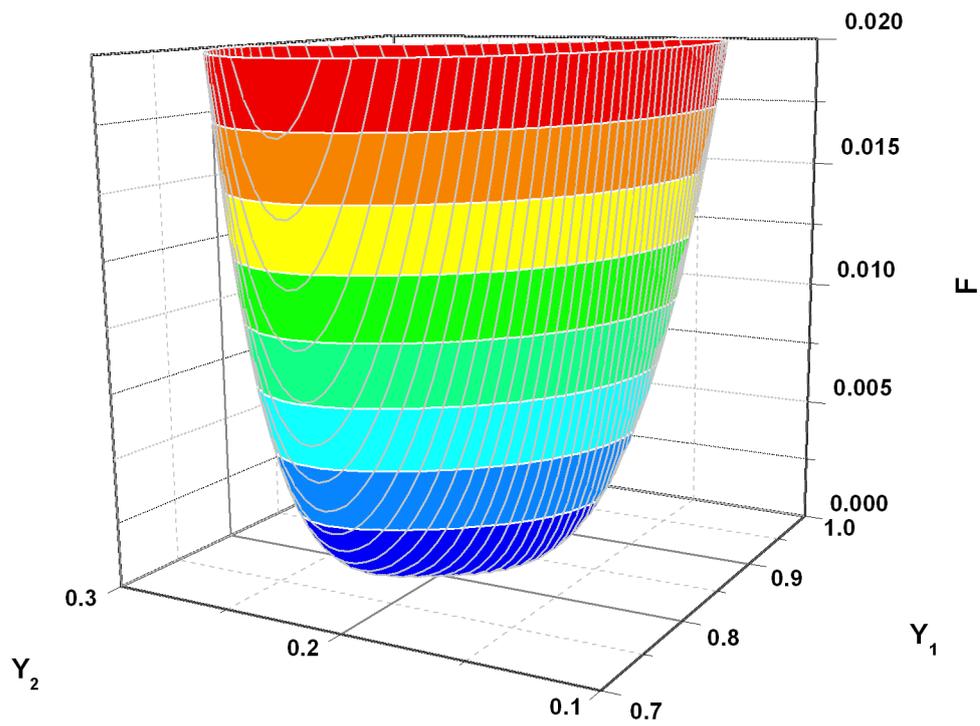
(b)



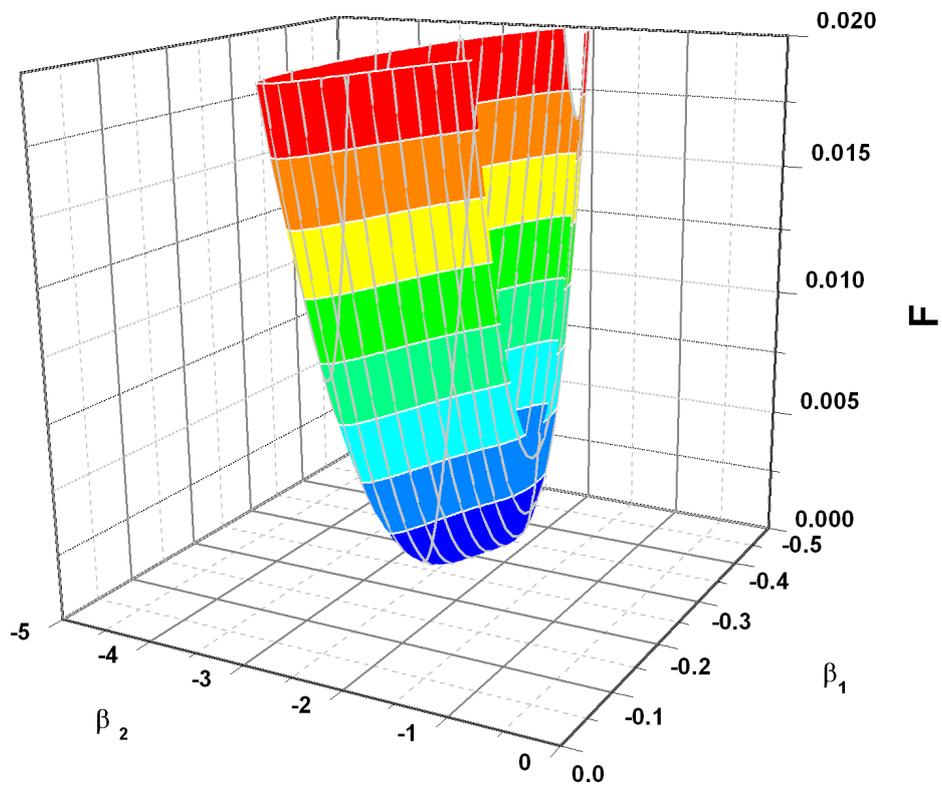
Figures 2.17 Fonction Φ pour le mélange binaire C_1/nC_{10} à $T=350$ K et $P=370$ bar :

a) Φ vs fraction molaire du méthane; b) Fonction coût modifiée Φ vs Y_1/Y_2 .

(a)



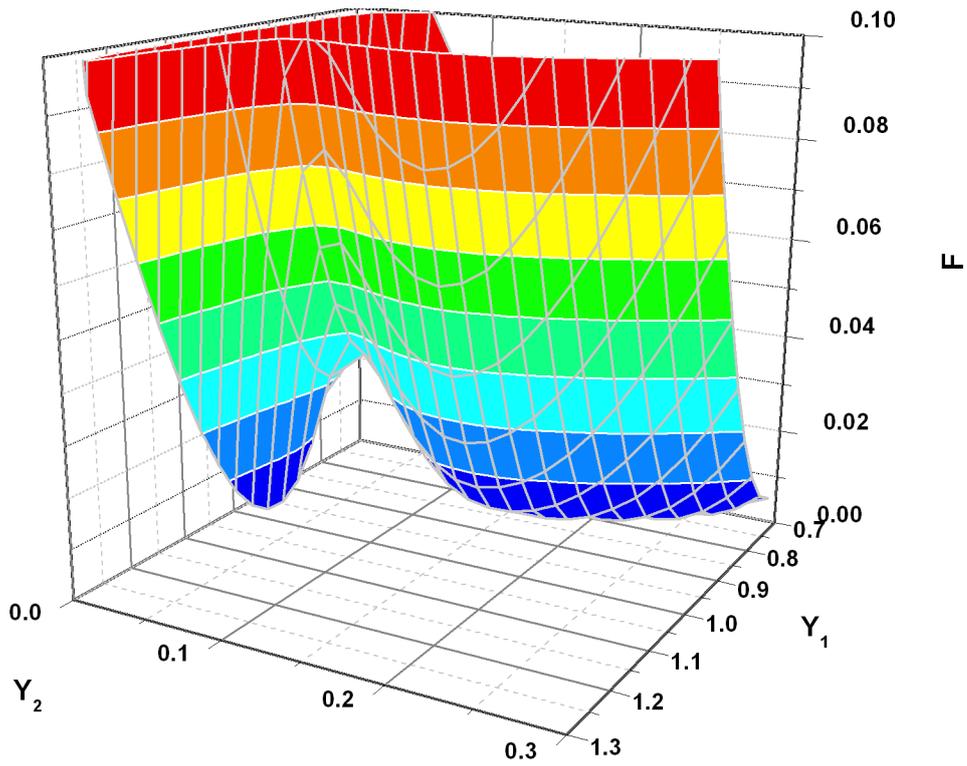
(b)



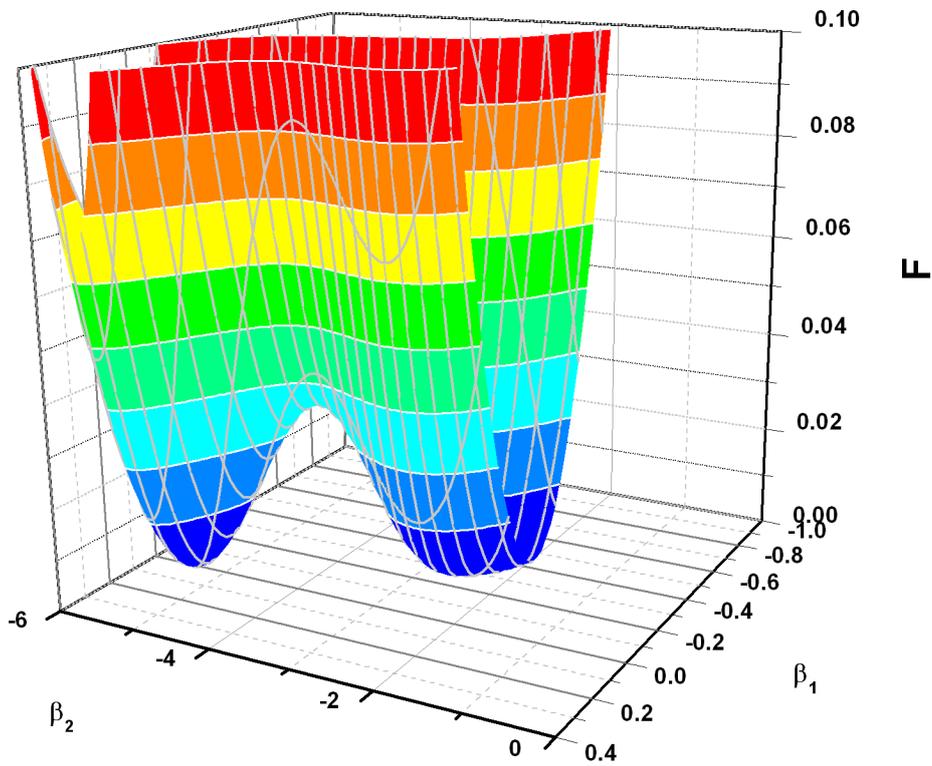
Figures 2.18 Fonction F vs Y_1/Y_2 pour le mélange binaire C_1/nC_{10} à $T=350$ K et $P= 22.7$ bar :

a) F vs Y_1/Y_2 ; b) F vs β_1/β_2 .

(a)



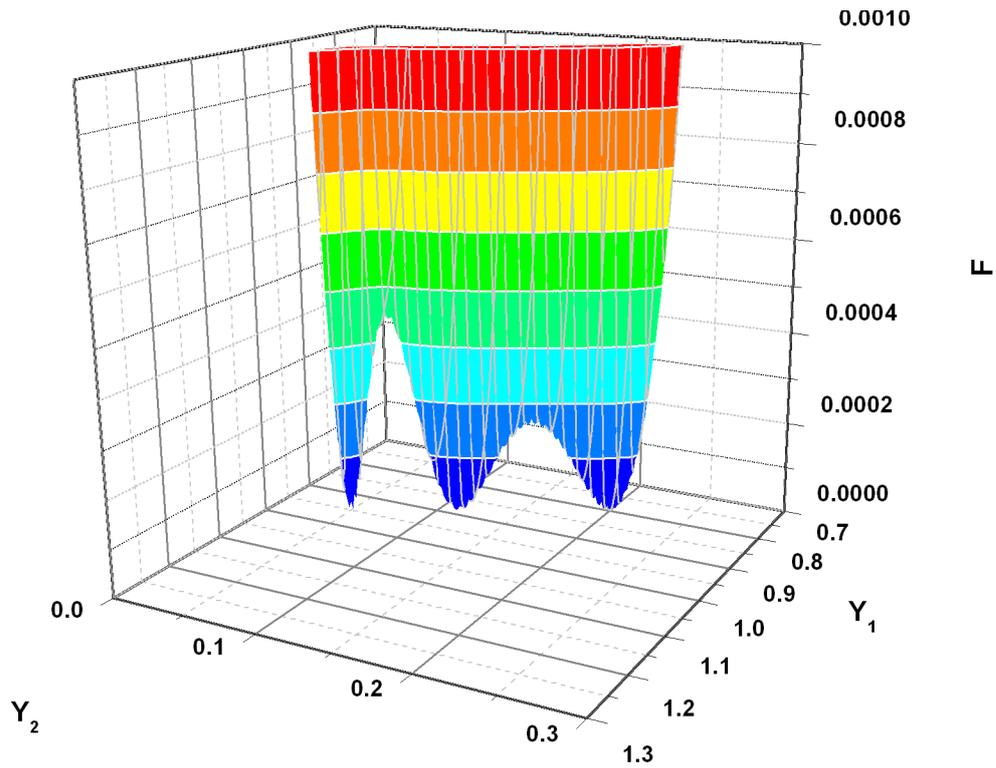
(b)



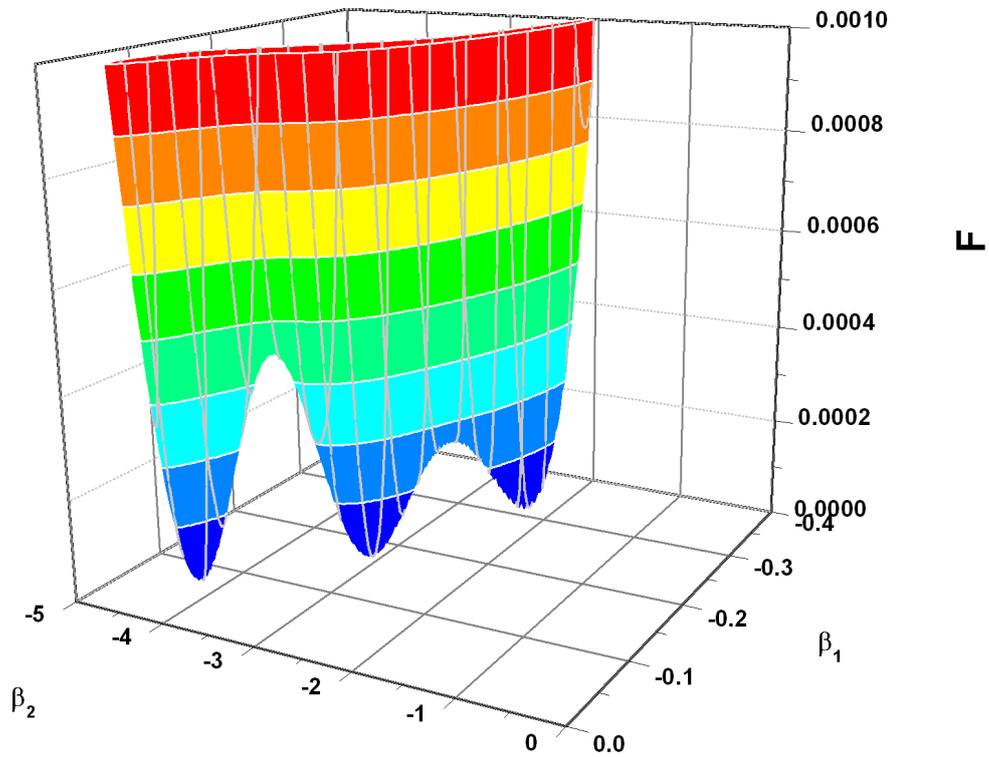
Figures 2.19 Fonction F vs Y_1/Y_2 pour le mélange binaire C_1/nC_{10} à $T=350$ K et $P=288.5$ bar :

a) F vs Y_1/Y_2 ; b) F vs β_1/β_2 .

(a)



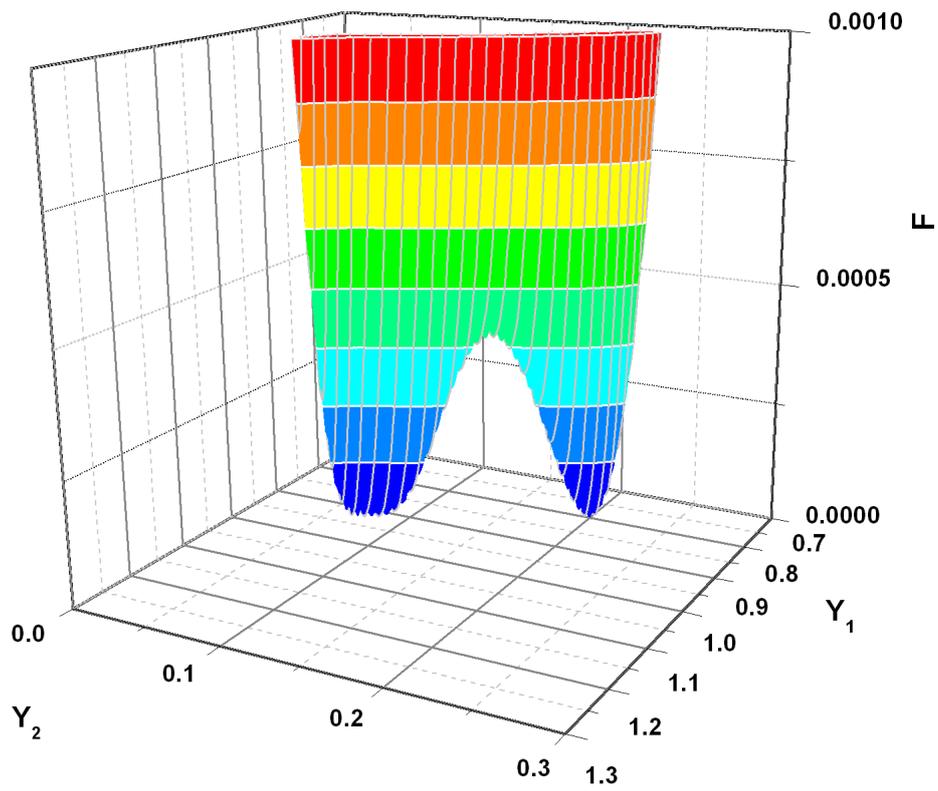
(b)



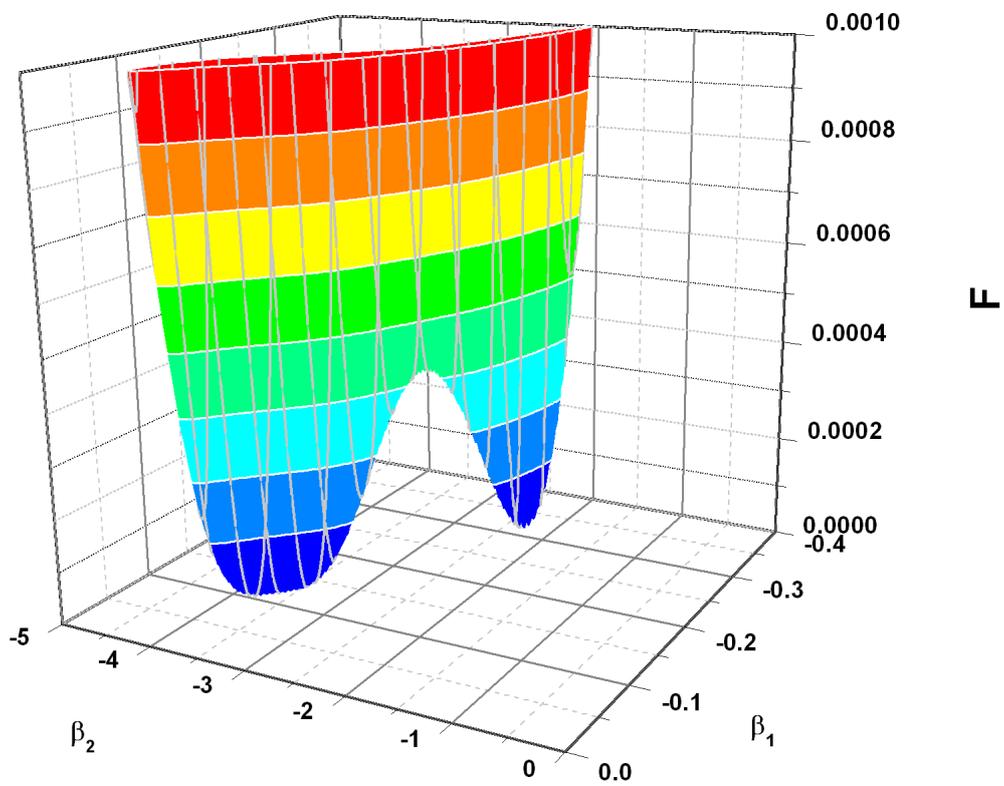
Figures 2.20 Fonction F vs Y_1/Y_2 pour le mélange binaire C_1/nC_{10} à $T=350$ K et $P= 345.3$ bar :

a) F vs Y_1/Y_2 ; b) F vs β_1/β_2 .

(a)



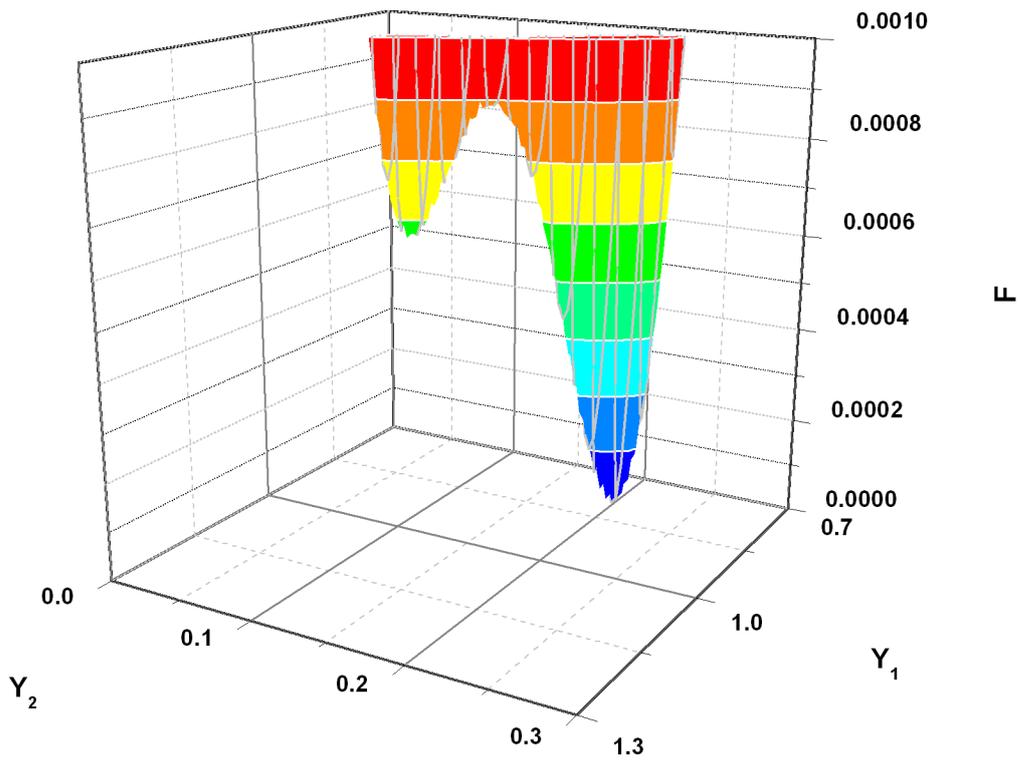
(b)



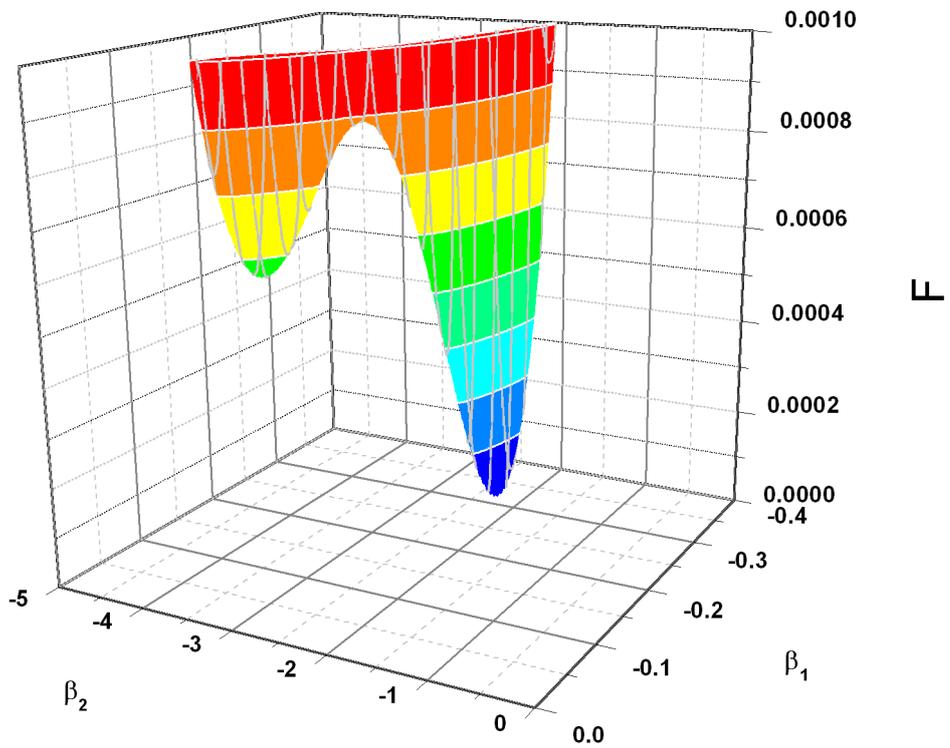
Figures 2.21 Fonction F vs Y_1/Y_2 pour le mélange binaire C_1/nC_{10} à $T=350$ K et $P= 355.8$ bar :

a) F vs Y_1/Y_2 ; b) F vs β_1/β_2 .

(a)



(b)



Figures 2.22 Fonction F vs Y_1/Y_2 pour le mélange binaire C_1/nC_{10} à $T=350$ K et $P= 370$ bar :

a) F vs Y_1/Y_2 ; b) F vs β_1/β_2 .

2.5. Résolution du problème de minimisation pour la fonction coût modifiée

La forme des matrices Hessiennes pour les fonctions modifiées suggere que l'application de la méthode BFGS telle que proposée par Michelsen (1982a, Michelsen et Mollerup 2007) et implementée dans le chapitre precedent n'est plus possible ; la matrice Hessienne doit être recalculée à chaque itération, et un *line search* est impératif pour assurer la convergence.

Nous utilisons ici l'algorithme BFGS à mémoire limité pour des variables soumis aux contraintes, L-BFGS-B de Byrd et al (1995), et Zhu et al (1994). Dans ce code, le critère de convergence pour le problème d'optimisation locale est satisfait quand :

- La norme du gradient à l'itération « v » est suffisamment petite

$$\left\| \text{proj } g(x^{v+1}) \right\|_{\infty} \leq \text{PGTOL} \quad (2.36)$$

avec PGTOL, une petite tolérance positive donnée

- Aucune amélioration dans les valeurs successives de la fonction objective n'est plus possible

$$\left| F^{v+1} - F^v \right| \leq \text{TOLF} \cdot \left(1 + \left| F^{v+1} \right| \right) \quad (2.37)$$

avec $F^{v+1} = F(x^{v+1})$ et $F^v = F(x^v)$.

Dans certains codes d'optimisations c'est la tolérance TOLF qui est imposée, mais dans le cas du code L-BFGS-B utilisé dans notre cas

$$\text{TOLF} = \text{FACTR} \cdot \text{eps}mch \quad (2.38)$$

*eps*mch étant la précision machine qui est automatiquement générée par le code, et l'utilisateur entre une valeur de

$$\text{FACTR} \in [10^0, 10^{15}].$$

Sur un ordinateur avec 15 digits, et en double précision, les valeurs typiques pour FACTR sont :

$$\text{FACTR} = 1.d + 12 \text{ pour une base précision.}$$

$$\text{FACTR} = 1.d + 7 \text{ pour précision modérée.}$$

et $\text{FACTR} = 1.d + 1$ pour précision très élevée.

Si $\text{FACTR} = 0$, le test stoppera l'algorithme seulement si la fonction objective reste inchangée après une itération.

Si on utilise les nombre de moles Y comme variable independante, la matrice Hessienne a la forme $\mathbf{D} + \mathbf{ND}$, ou \mathbf{D} est une matrice diagonale avec les elements $D_{ij} = \frac{\delta_{ij}}{Y_i^2}$, est \mathbf{ND} regroupe les termes non- diagonaux. Comme Y peut prendre des valeurs d'extrêmement petites (quasiment zéro) à très grandes, et de surcroît il est au carré, il est clair que l'échelle du problème est très défavorable. Pour remédier cela on utilise le changement de variable (Nichita, 2012)

$$\beta_i = \sqrt{2} \ln Y_i \quad (2.39)$$

qui assure une remise à l'échelle favorable ; la Hessienne par rapport à cette nouvelle variable est de la forme $\mathbf{I}+\mathbf{ND}+\mathbf{DD}$ (Nichita, 2012) ou \mathbf{DD} est une matrice diagonale, avec les termes diagonaux zero a la solution.

2.6. Résultats

On présente les résultats de la minimisation de la fonction coût modifiée F pour le calcul de stabilité de quatre mélanges (deux mélanges réels, une huile et un gaz à condensat et deux synthétiques), Nichita et Boudjlida (2012).

2.6.1 Mélanges synthétiques

La **Figure 2.23** présente le nombre d'itérations et le nombre d'évaluations de la fonction et du gradient (nefg) pour un calcul de stabilité (mélange Y8 à $T=335$ K) par la minimisation de la fonction coût modifiée F avec Y_i comme variables indépendantes. On constate le comportement erratique et le nombre très important d'itérations nécessaires pour obtenir la convergence. Ce comportement est lié à la mise à l'échelle très défavorable, comme mentionné antérieurement.

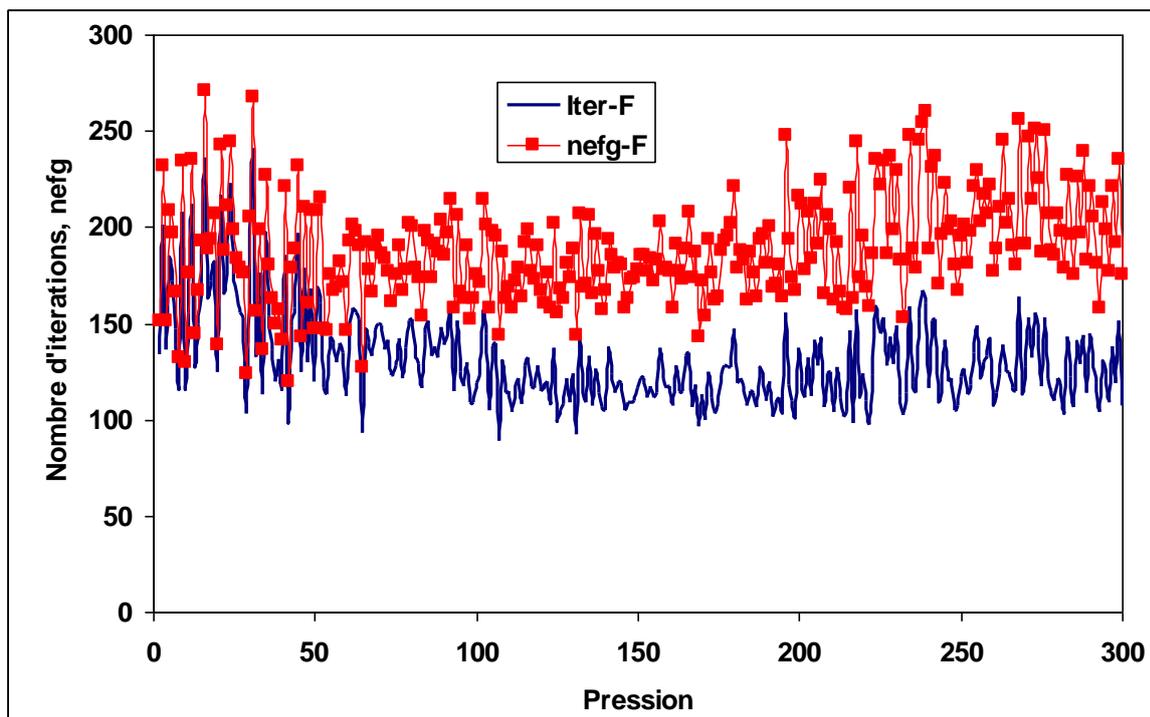


Figure 2.23. Nombre d'itérations et nombre d'évaluations de la fonction et du gradient (nefg) pour le mélange Y8 à $T=335$ K. Minimisation de la fonction F avec Y variables indépendantes.

Par contre, si on utilise le changement de variables (2.39) et β_i sont les variables indépendantes, on constate une réduction importante du nombre d'itérations et du nombre d'évaluations de la fonction

et du gradient (**Figure 2.24a**, mélange Y8 à T=335 K) ; le nombre d'itérations pour la minimisation de la fonction *TPD* modifiée de Michelsen (D^*) est aussi représenté. Le détail en **Figure 2.24b** montre que la minimisation de la fonction *F* est nettement supérieure dans le voisinage de la *STLL*, mais que la minimisation de D^* est plus rapide partout ailleurs.

Pour l'autre mélange synthétique considéré, MY10, les résultats sont représentés en **Figure 2.25a** (avec un détail au voisinage de la *STLL* en **Figure 2.25b**), d'où on remarque la supériorité évidente de l'utilisation de la fonction modifiée près de la *STLL*.

2.6.2. Mélanges réels

L'huile lourde est prise depuis Stenby et al (1993). La formule détaillée est décrite par 20 composants, 10 composant individuels et 10 composants groupés en 4 pseudo-composants , dont le plus lourd est le C_{48+} .

Les 4 pseudo-composants sont :

PC1 : [iC₄, nC₄]

PC2 : [iC₅, nC₅]

PC3 : [C₇, C₁₁, C₁₄, C₁₆, C₂₀]

PC4 : [C₂₃, C₂₇, C₃₂, C₃₈, C₄₈₊]

On notera ici, que le C_6 n'appartient à aucun groupe de pseudo-composants, mais est gardé comme composant à part entière. La composition, paramètres critiques et BIP non- nuls de l'huile sont présentés dans le **Tableau 2.1**.

La **Figure 2.26** montre l'enveloppe de phase, spinodale et *STLL* de l'huile. Les résultats des calculs de stabilité effectués à la température de réservoir de T=344.28 K sont représentés en **Figure 2.27a** (avec un détail autour de la *STLL* en **Figure 2.27b**) ; l'effet de l'utilisation de la fonction modifiée près de la *STLL* est spectaculaire.

Le deuxième fluide réel étudié est un gaz à condensat de la mer du Nord (Nichita et al 2007a).

La composition du gaz est la suivante :

Les composants N₂, CO₂, C₁, C₂ ont été gardés comme composants individuel.

PS1 : [iC₄, nC₄]

PS2 : [iC₅, nC₅]

PS3 : [CC₅, PC₆, AC₆]

PS4 : [CC₆, CC₇, AC₇, CC₈ , AC₈]

PS5 : [PC₇, PC₈, PC₉, CC₉, AC₉, PC₁₀, CC₁₀, AC₁₀]

CN-1, CN-2 sont les composants les plus lourds, et ont été ajustés afin de correspondre aux données expérimentales.

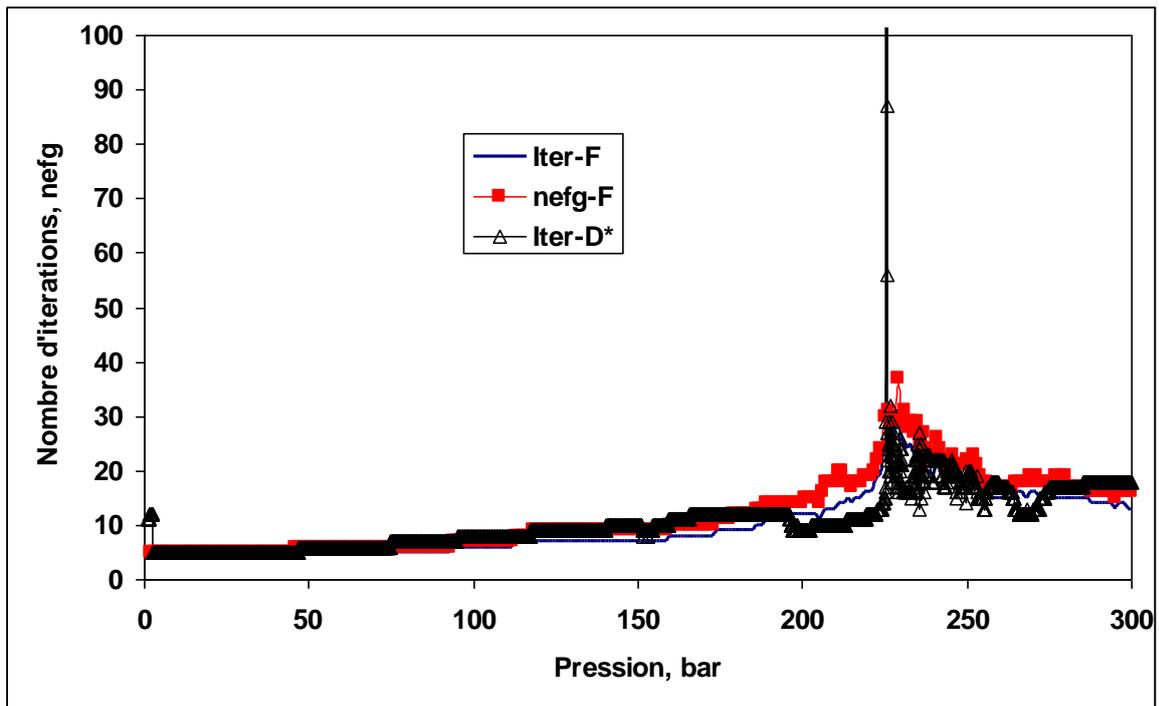


Figure 2.24a. Nombre d'itérations et nombre d'évaluations de la fonction et du gradient (nefg) pour le mélange Y8 à T=335 K. Minimisation de la fonction F avec β variables indépendantes.

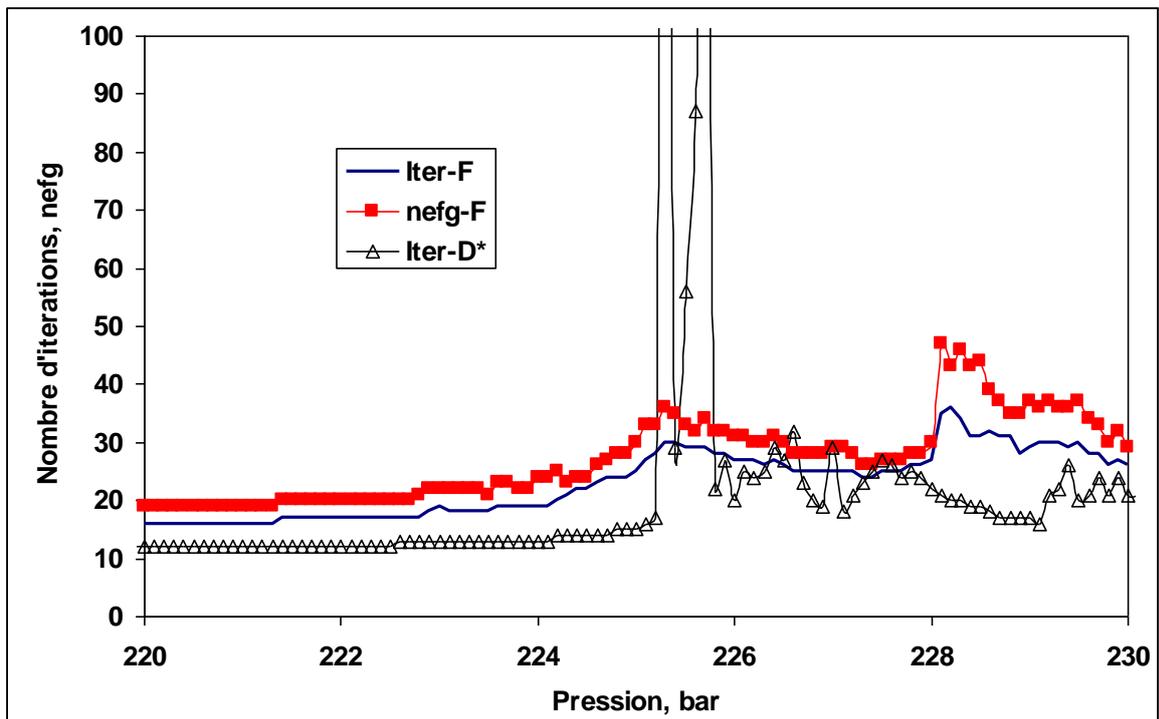


Figure 2.24b. Nombre d'itérations et nombre d'évaluations de la fonction et du gradient (nefg) pour le mélange Y8 à T=335 K. Minimisation de la fonction F avec β variables indépendantes (détail).

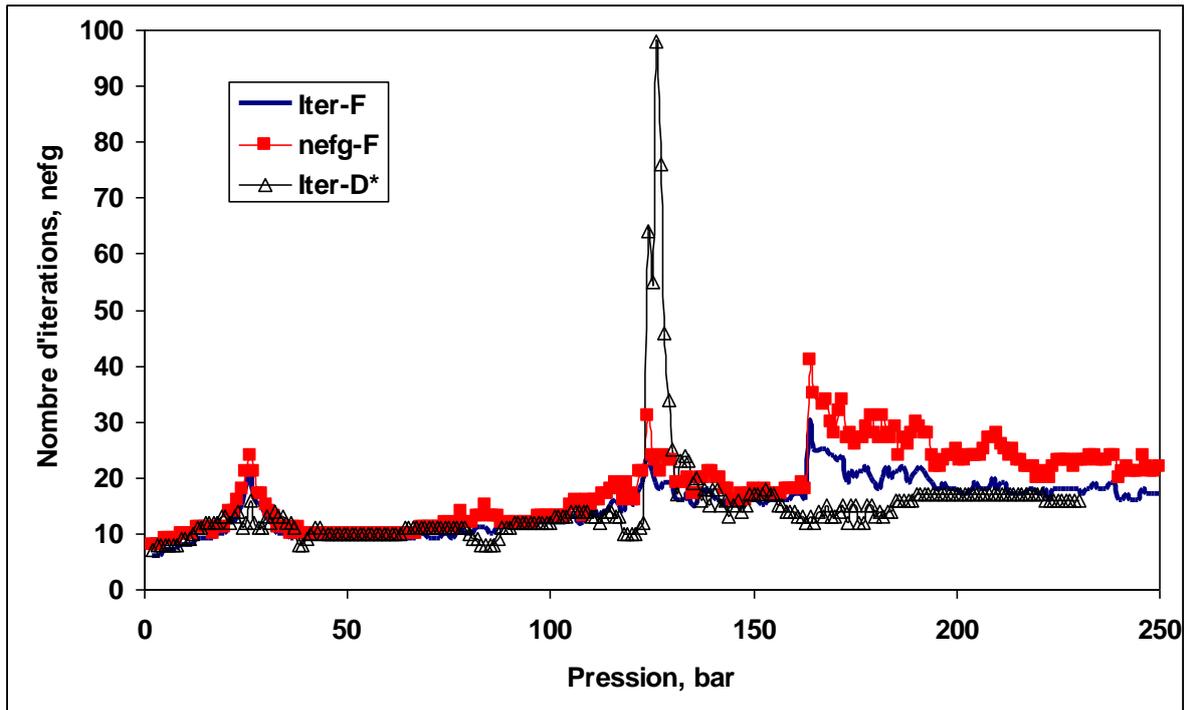


Figure 2.25a. Nombre d'itérations et nombre d'évaluations de la fonction et du gradient (nefg) pour le mélange MY10 à $T=500$ K. Minimisation de la fonction F avec β variables indépendantes.

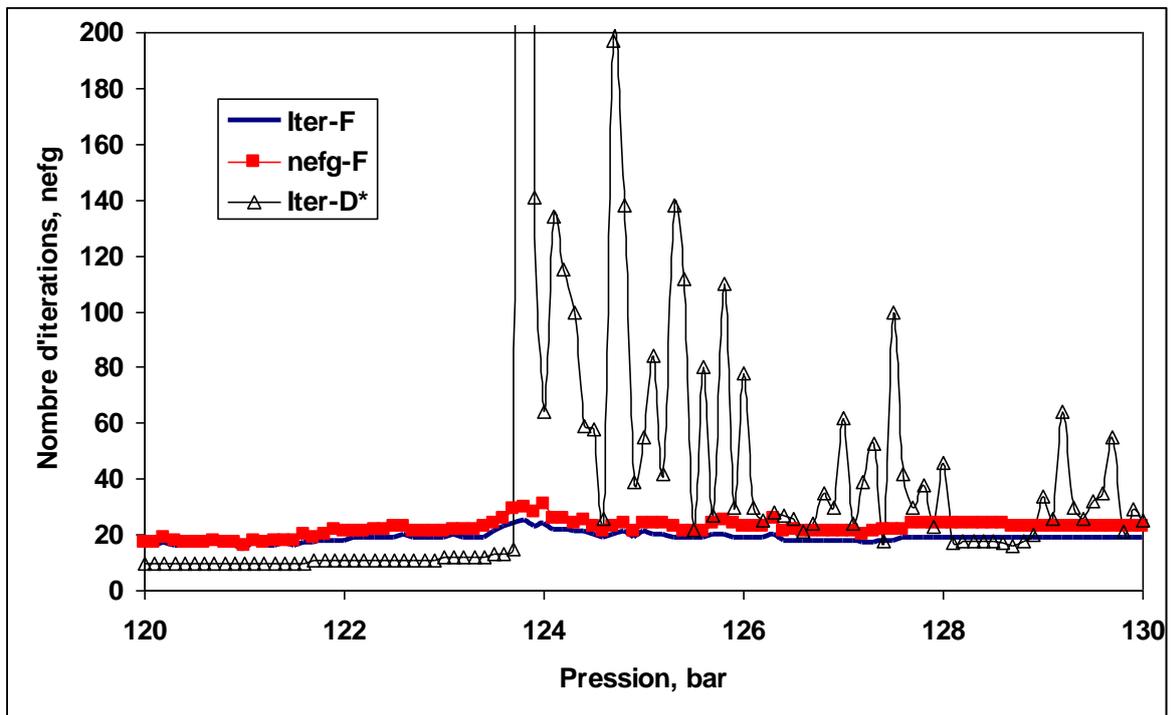


Figure 2.25b. Nombre d'itérations et nombre d'évaluations de la fonction et du gradient (nefg) pour le mélange MY10 à $T=500$ K. Minimisation de la fonction F avec β variables indépendantes (détail).

Tableau 2.1 Composition, paramètres critiques et BIP non-nuls de l'huile.

N°	Fraction molaire	Tc	Pc	ω	BIP_{N_2-j}	BIP_{CO_2-j}	BIP_{C1-j}
N2	0.00403	126.2	33.6	0.04	0	0	0.02
CO2	0.01	304.2	72.9	0.23	0	0	0.12
C ₁	0.45396	190.6	45.4	0.01	0.02	0.12	0
C ₂	0.04202	305.4	48.2	0.1	0.06	0.15	0
C ₃	0.00887	369.8	41.9	0.15	0.08	0.15	0
PC1	0.01079	416.3	36.72	0.1848	0.08	0.15	0
PC2	0.00941	463.31	33.371	0.23627	0.08	0.15	0
C ₆	0.01011	507.4	29.3	0.3	0.08	0.15	0.0298
PC3	0.33448	644.841	21.36	0.68836	0.08	0.15	0.0455215
PC4	0.11632	886.863	14.453	1.19528	0.08	0.15	0.06894

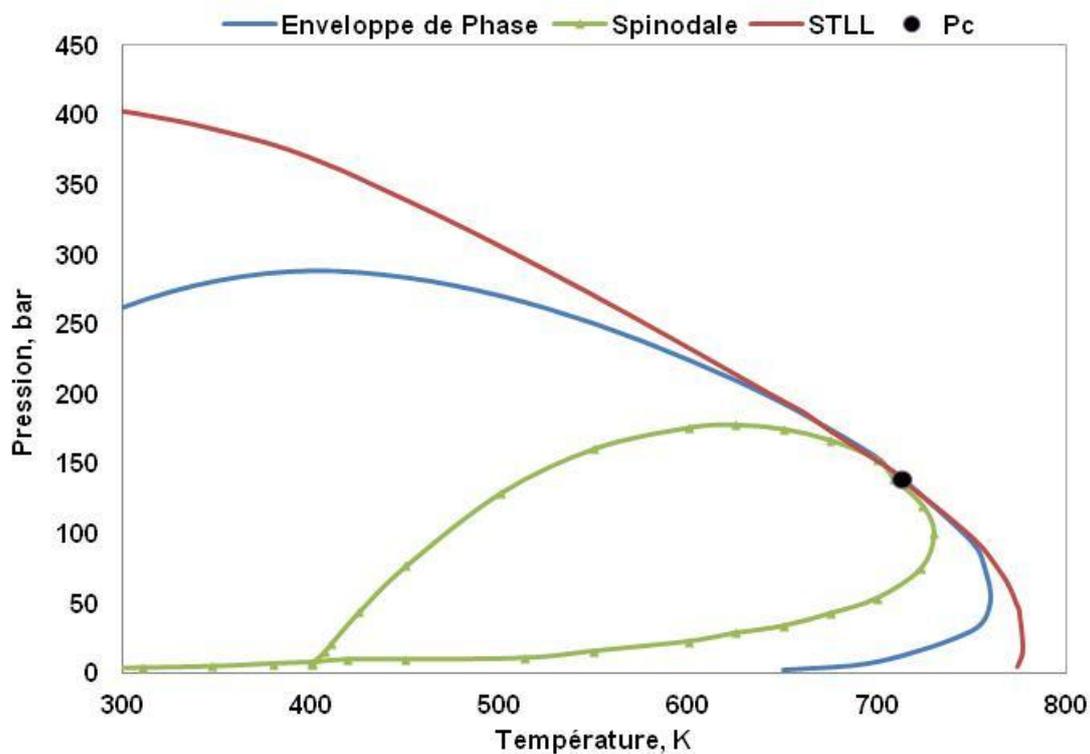


Figure 2.26. Enveloppe de phase, spinodale, *STLL* et point critique de l'huile.

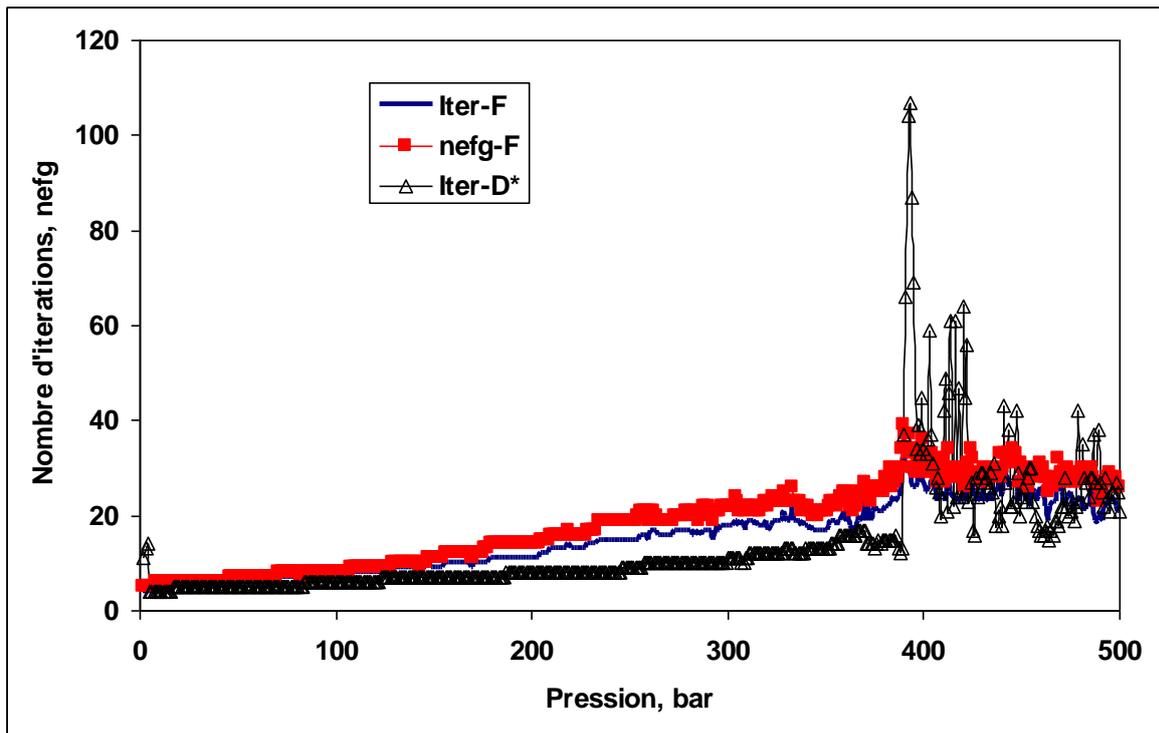


Figure 2.27a. Nombre d'itérations et nombre d'évaluations de la fonction et du gradient (nefg) pour l'huile à $T=344.28$ K. Minimisation de la fonction F avec β variables indépendantes.

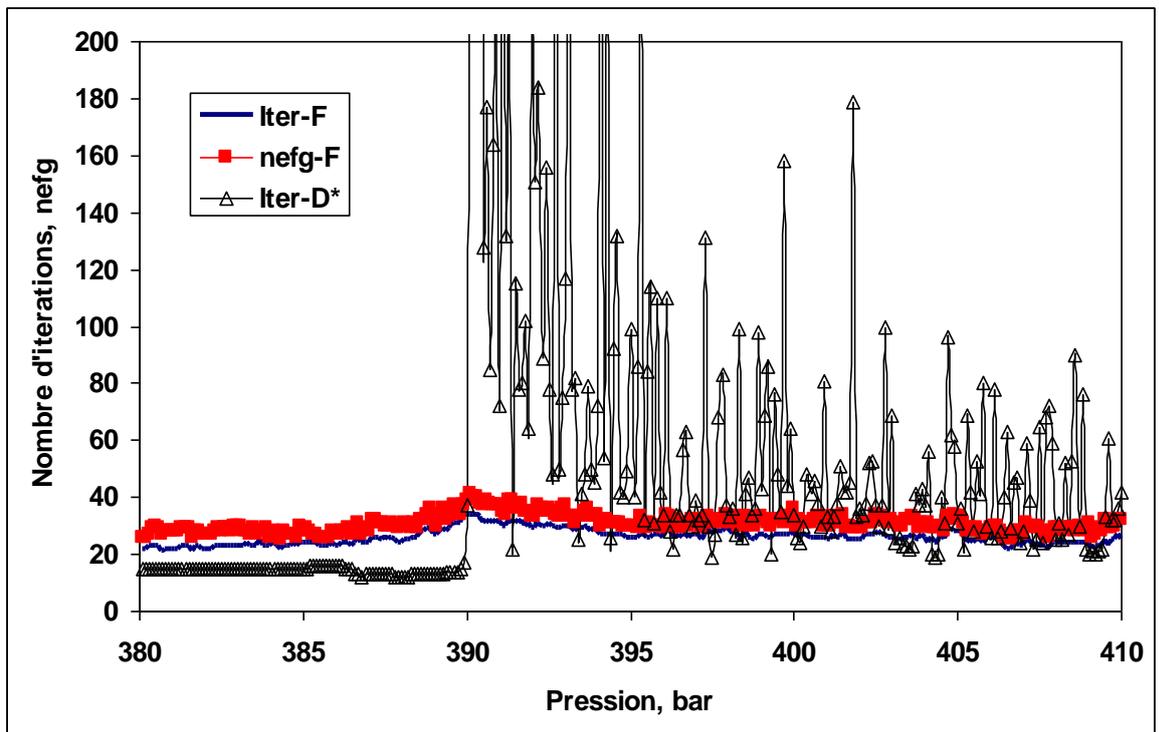


Figure 2.27b. Nombre d'itérations et nombre d'évaluations de la fonction et du gradient (nefg) pour l'huile à $T=344.28$ K. Minimisation de la fonction F avec β variables indépendantes (détail).

Tableau 2.2 Composition paramètres critiques et BIP non-nul du gaz à condensat.

N°	Fraction molaire	T _c	P _c	ω	BIP _{CO₂-j}	BIP _{N₂-j}	BIP _{C1-j}	BIP _{C2-j}
CO ₂	0.019549	304.2	73.77	0.225	0	0.15	0.12	0.12
N ₂	0.003243	126.2	33.94	0.04	0.15	0	0.15	0.15
C1	0.761528	190.6	46	0.0115	0.12	0.15	0	0
C2	0.077367	305.4	48.84	0.0908	0.12	0.15	0	0
C3	0.036177	369.8	42.45	0.1454	0.12	0.15	0	0
PS1	0.018925	420.096	37.5464	0.18924	0.12	0.15	0	0
PS2	0.01058	465.651	33.7781	0.22896	0.12	0.15	0	0
PS3	0.008316	512.183	33.5251	0.26629	0.12	0.15	0	0
PS4	0.017371	577.99	36.045	0.25327	0.12	0.15	0	0
PS5	0.016904	587.468	25.6956	0.38071	0.12	0.15	0	0
CN-1	0.026703	711.04	18.75	0.8	0.12	0.15	0.0322	0
CN-2	0.003338	848.08	16.33	1.3	0.12	0.15	0.0516	0.03

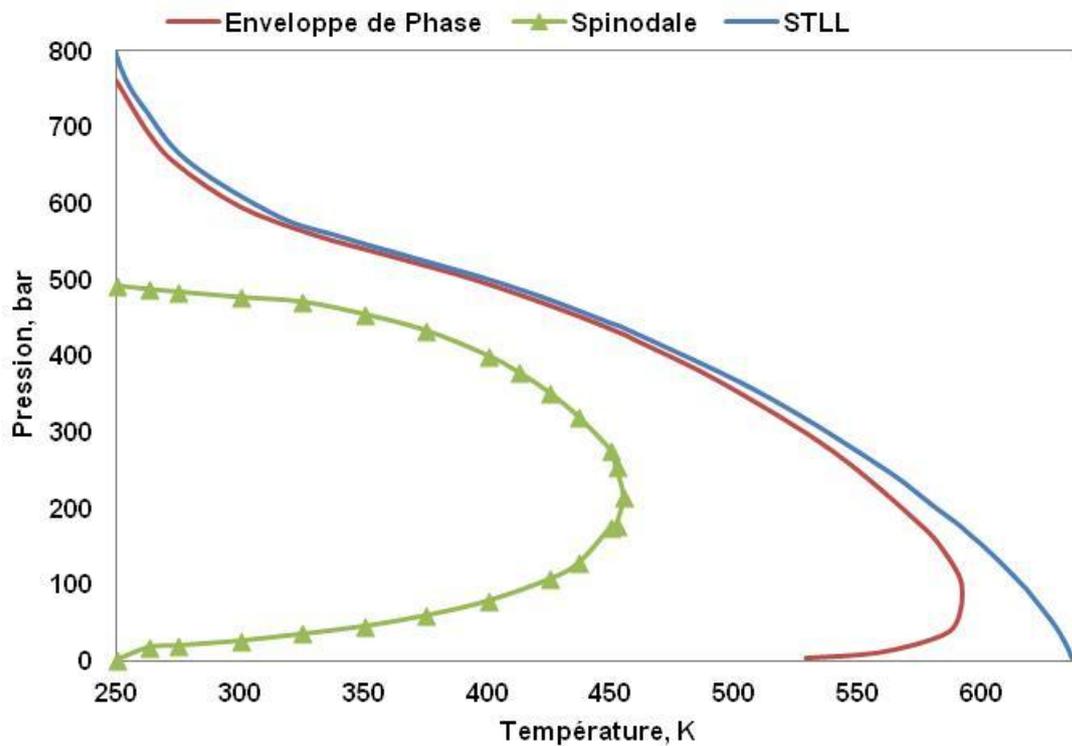


Figure 2.28 Enveloppe de phase, spinodale et STLL pour le gaz à condensat.

La composition, paramètres critiques et BIP non-nuls de l'huile sont présentés dans le **Tableau 2.2**. La **Figure 2.28** montre l'enveloppe de phase, spinodale et *STLL* du gaz à condensat.

Ce gaz a la particularité d'avoir une enveloppe de phase est ouverte, et ne possède pas de point critique

Les résultats des calculs de stabilité à la température de réservoir de $T=398.15$ K sont représentés en **Figure 2.29a** (avec un détail au voisinage de la *STLL* en **Figure 2.29b**), d'où on remarque encore la supériorité évidente de l'utilisation de la fonction modifiée près de la *STLL*.

L'analyse des résultats pour les calculs de stabilité par minimisation de la fonction coût modifiée F et de la fonction *TPD* modifiée de Michelsen en utilisant des méthodes de type quasi-Newton pour plusieurs mélanges nous mène aux conclusions suivantes :

- a) la minimisation de la fonction F est nettement plus robuste et rapide au voisinage de la *STLL* (plus précisément pour des pressions supérieures à la *STLL*)
- b) par contre, la minimisation de la fonction F pose problème pour le voisinage d'une pression définie sur une isotherme ; il s'agit de la pression de convergence de la stabilité (SCL, ou *stability convergence locus*, introduite par Nichita et al, 2007b)
- c) pour tout point diphasique, la minimisation de D^* est plus rapide que la minimisation de F (il faut rappeler que le calcul du gradient de F nécessite un niveau supplémentaire de dérivées)
- d) Pour que la minimisation de la fonction F soit efficace, des critères pour switcher entre les fonctions D^* et F doivent être établi ; c'est une des directions futures de recherche sur ce sujet.

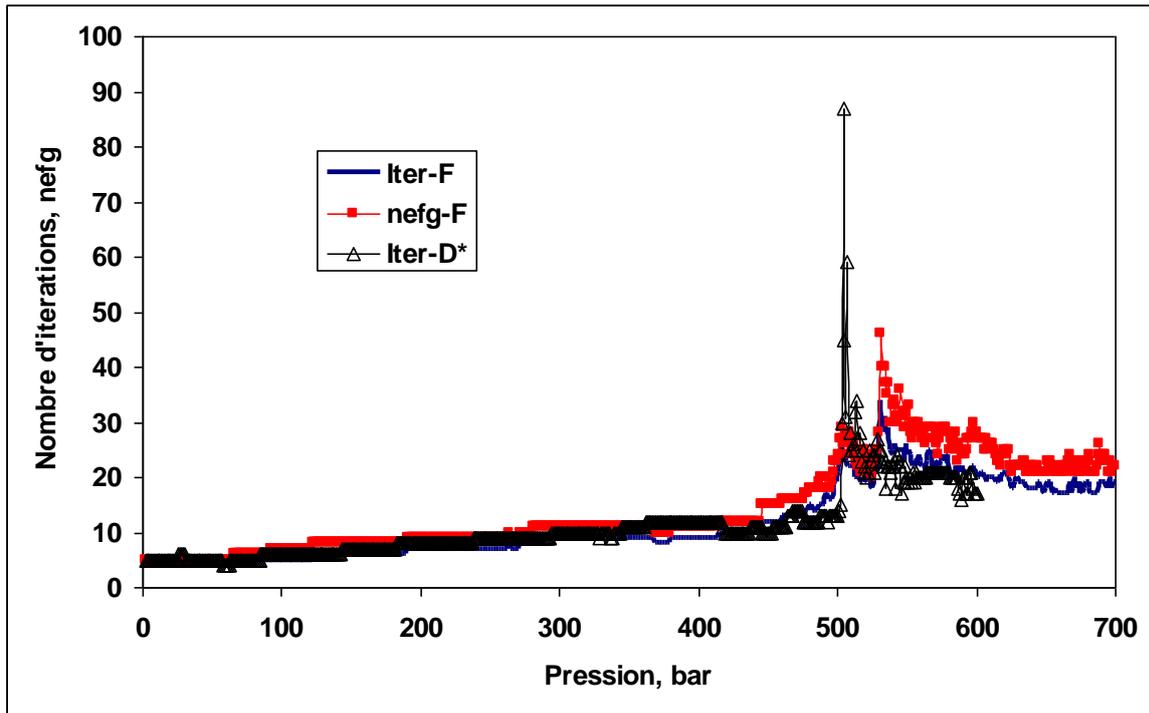


Figure 2.29a. Nombre d'itérations et nombre d'évaluations de la fonction et du gradient (nefg) pour le gaz à condensat à $T=398.15$ K. Minimisation de la fonction F avec β variables indépendantes.

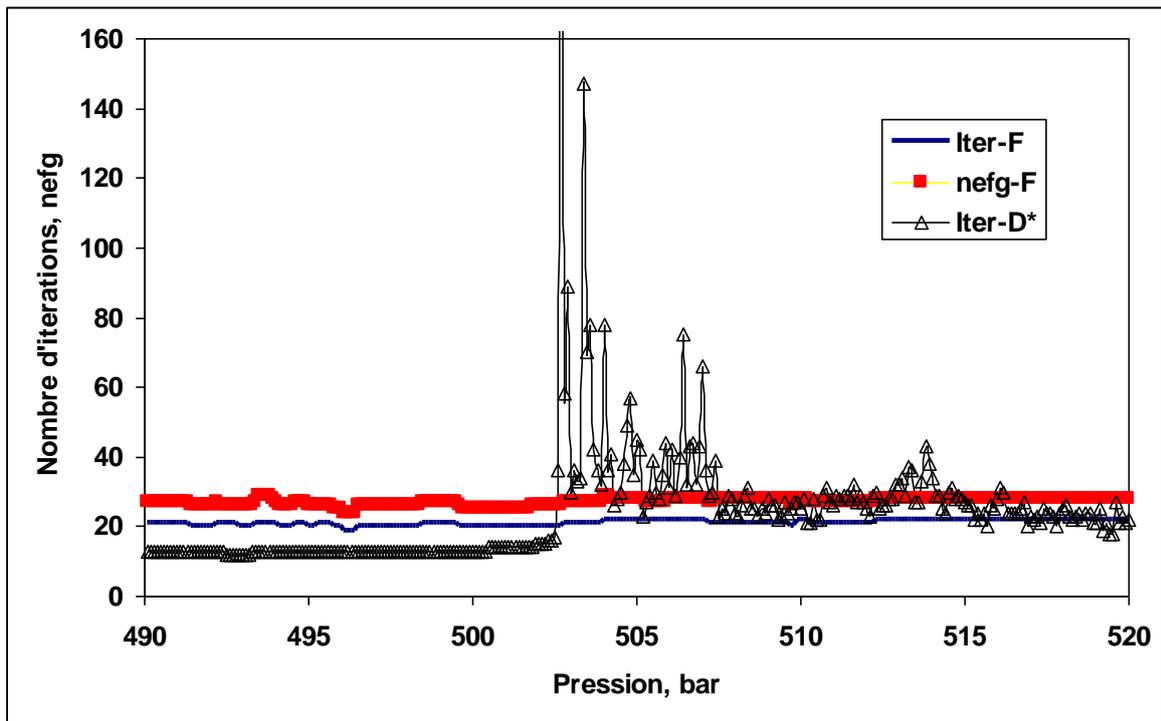


Figure 2.29b. Nombre d'itérations et nombre d'évaluations de la fonction et du gradient (nefg) pour le gaz à condensat à $T=398.15$ K. Minimisation de la fonction F avec β variables indépendantes (détail).

Chapitre 3

3.1. Introduction

L'analyse de stabilité de phase est une étape importante dans le calcul d'équilibre de phase, cette analyse procure la bonne réponse, si un mélange est thermodynamiquement stable ou pas.

L'analyse de stabilité peut aussi être utilisée pour l'initialisation d'un calcul de flash (phase liquide ou vapeur), et afin de valider les calculs (répartition de phase correspond au minimum global de l'énergie de Gibbs).

Les critères de stabilités établis par Gibbs sont été bien discutés par Baker et al (1982) et Michelsen (1982a). Le formalisme le plus utilisé du problème de stabilité de phase, est exprimé en terme de la fonction adimensionnée, *TPD* de Michelsen (équation 1.9). Ce problème se résout, ou par la minimisation de la fonction *TPD*, ou bien en résolvant un système non-linéaire équivalent.

La difficulté dans les calculs des équilibres de phase réside dans la forme hautement non-linéaire, et non-convexe de la fonction objective (Fonction *TPD*), qui ne donne aucune garantie de trouver le minimum global de l'énergie de Gibbs. La complexité du problème va croissante proche des points critiques et des frontières de phase.

Les méthodes de minimisation locales peuvent être rapides, mais ne détermine qu'un seul point stationnaire, pour un mélange initial donné. Ce point stationnaire peut être un minimum local ou un point selle. Même les méthodes d'optimisation globales ne garantissent pas toutes que le minimum global soit trouvé. D'autre par, ces dernières, sont généralement onéreuses, et le coût, du pont de vue du temps de calcul peut être exorbitant, même pour des systèmes de tailles modérée.

Pour résoudre le problème de stabilité de phase, plusieurs méthodes d'optimisations ont été utilisées : Intervalle de Newton Hua et al (1996, 1998), continuation d'homotopie Sun et Seider (1995), la méthode de brach bound Mc Donald et Floudas (1995, 1997), méthode de simulated annealing Zhu et al (2000), Bonilla-Petriciolet et al (2006), Tunneling (Nichita et al 2002a, Nichita 2008) Srinivas and Rangaiah (2006, 2007). Wasykiewicz et al (1996), trace de crête et vallées de la fonction *TPD*, pour trouver les points stationnaires. La méthode de division de rectangle utilisée par Saber et Show (2008) paraît être efficace pour la résolution de la stabilité de phase.

Quelques une seulement de ces méthodes recherchent tous les points stationnaires, alors que d'autres ne donnent que le minimum global de la fonction *TPD*.

Balogh et al (2003), ont utilisés avec succès une fonction objective de Stateva et Tsvetkov (1994), basée sur la recherche d'un espace, qui ne nécessite nullement l'évaluation du gradient. La fonction objective modifiée utilisée a la particularité d'avoir de multiples minima globaux au même niveau (connu avec les valeurs de la fonction objective nuls).

Dans notre travail, on choisit la même fonction objective pour le calcul de stabilité, par contre, on optera pour la méthode d'optimisation globale, Tunneling (basée sur le gradient), qui a une caractéristique qui le recommande tout spécialement pour ce problème particulier : la capacité de déterminer efficacement de multiples minima au même niveau. Par exemple, tous les 18 minima globaux au même niveau de la fonction de Schubert (qui pour $n=2$, manifeste un panorama hautement complexe avec 760 minima locaux) ont été trouvés avec succès avec la méthode du Tunneling Gomez et al. (2001).

Les équations d'état utilisées sont *SRK* et *PR*. La méthode du Tunneling a été testé pour différents types de problèmes, incluant des mélanges binaires à quaternaires.

Notre approche peut être résumée comme suit :

Trouver :

- a) tous les points stationnaires de la fonction objective.
- b) en s'aidant d'une des propriétés remarquable de la méthode du Tunneling, et
- c) en utilisant une fonction objective modifiée, qui s'avère être hautement indiquée pour exploiter la capacité intrinsèque de cette méthode.

La connaissance de tous les points stationnaires est importante, que ce soit d'un point de vue pratique, que théorique. Nous discuterons aussi dans ce chapitre l'utilisation potentielle de tous les points stationnaires connus dans l'initialisation des calculs d'équilibre multiphasiques.

3.2. Méthode d'optimisation globale de Tunneling

La méthode d'optimisation globale dite de *Tunneling* a été conçue pour trouver le minimum global des fonctions non convexes F

$$\min_{x \in B} F(x) \quad (3.1)$$

où

$$B = \{x | l \leq x \leq u\}, F: \mathbf{R}^n \rightarrow \mathbf{R}, x \in \mathbf{R}^n, F \in C^2.$$

L'idée de base de la méthode de Tunneling (illustrée par la **Figure 3.1**) est de "tunneliser" d'une vallée, de la fonction coût, à l'autre, afin de trouver une séquence de minima locaux x_1^*, x_2^*, \dots, x_G , avec des valeurs décroissantes de la fonction coût,

$$F(x_1^*) \geq F(x_2^*) \geq \dots \geq F(x_G) \quad (3.2)$$

où x_G est le minimum global de $F(x)$. La séquence suivante est répétée jusqu'à ce que le minimum global soit trouvé :

$$\text{Minimisation locale: } \rightarrow x_k^*, \nabla F(x_k^*) = 0;$$

$$\text{Tunnélisation: } \rightarrow x_{tuk}^*, F(x_{tuk}^*) \leq F(x_k^*);$$

Nouvelle minimisation locale: $\rightarrow x_{k+1}^*, \nabla F(x_{k+1}^*) = 0$.

Pour la phase de minimisation, n'importe quel algorithme pour résoudre des problèmes d'optimisation locale peut être utilisé. Le code qu'on a utilisé contient une méthode de type quasi-Newton (L-BFGS-B) Kaul et Thrasher (1996), qui demande seulement les valeurs de la fonction coût et des gradients.

Dans la phase de tunnélisation, une fois un minimum local x^* trouvé, le problème de type inégalité suivant doit être résolu:

Trouver x_{tu}^* de telle façon que

$$T(x_{tu}^*) = F(x_{tu}^*) - F(x^*) \leq 0, x_{tu}^* \neq x^* \quad (3.3)$$

Si un x_{tu}^* est trouvé, il est situé avec certitude dans une autre vallée de la fonction coût. Le problème (1.6) est résolu par méthode de minimisation locale, en plaçant un pôle à x^* (**Figure 1.2.**) pour détruire le minimum déjà trouvé, et créer un problème transformé en utilisant les fonctions dites de Tunneling (voir par exemple [P21]).

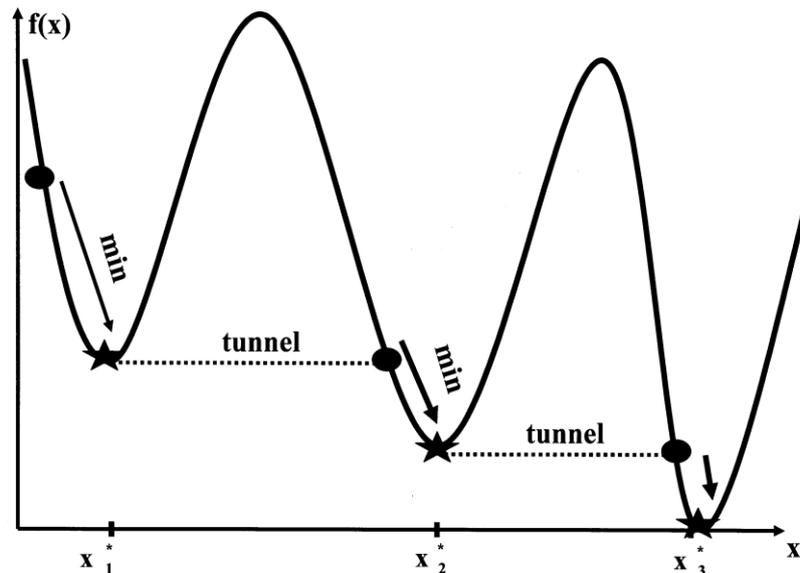


Figure 3.1 L'idée de base de la méthode de Tunneling.

3.3. Implémentation de la méthode de Tunneling

Le code utilisé est basé sur la méthode classique de Levy et Montalvo (1985) et exponentielle Baron et Gomez (1991) du tunneling. Méthode, modifiée afin de cerner les problèmes avec contraintes, pour déterminer les optima des fonctions continues non-linéaire, assujettis aux contraintes sur les variables :

$$F_G^* \equiv \inf \{F(x)\}$$

assujetti à $x \in B$

où $B = \{x \in \mathbb{R}^n : l \leq x \leq u; l, u \in \mathbb{R}^n; i = 1, n\}$ est la région « faisable » et $F : B \rightarrow \mathbb{R}; F \in C^2$

L'idée de base derrière ces méthodes est de « Tunneler » d'une vallée de la fonction objective à une autre vallée, pour trouver une séquence de minima locaux, avec le décroissement de $F(x_1^*) \geq F(x_2^*) \geq \dots \geq F(x_G^*)$, où x_G^* est le minimum global de $F(x)$, et $x_i \neq x_j$ pour $i \neq j$.

En ignorant les minima globaux, avec des valeurs de la fonction objective plus importante que ceux déjà trouvé (avec une tolérance imposée). Le fait d'ignorer les minima, rend l'algorithme plus rapide et plus efficace que d'autres méthodes telles que: simulated annealing, recherche aléatoire, clustering, algorithme génétique (voir Gomez et al 2001).

La méthode de tunneling s'applique en deux étapes :

Etape 1 : minimisation. On commence d'un point initial x_0 , trouver x^* avec $F^* = F(x^*)$, avec n'importe quelle méthode d'optimisation avec contrainte.

Etape 1 : étape de Tunneling, un point possible x_{tu}^* est obtenu dans une autre vallée avec $F(x_{tu}^*) \leq F^*$, qui sera pris comme valeur initial pour la phase 1 suivante (voir **Figure 3.1**).

3.3.1. Phase de minimisation :

Ici, on peut utiliser n'importe quel algorithme conçu pour résoudre un problème d'optimisation avec contraintes sur les variables. Nous utilisons un BFGS à mémoire limité Byrd et al (1995), et Zhu et al (1994).

La méthode est faite pour résoudre des problèmes de grandes tailles, par contre quand la taille du problème est réduite (nc=3à nc=40), comme dans notre cas la méthode se comporte comme une méthode quasi-Newton. Dans ce code, le critère de convergence pour le problème d'optimisation locale est celui présenté dans le chapitre II.

- La norme finit du gradient à l'itération « v » est assez petit

$$\|proj g(x^{v+1})\|_{\infty} \leq PGTOL \quad (3.4)$$

avec PGTOL, une petite tolérance positive introduite (< 1)

- Aucune amélioration dans les valeurs successives de la fonction objective n'est permise

$$|F^{v+1} - F^v| \leq TOLF \cdot (1 + |F^{v+1}|) \quad (3.5)$$

avec $F^{v+1} = F(x^{v+1})$ et $F^v = F(x^v)$.

Dans certains codes d'optimisations TOLF est imposée, dans le cas du code L-BFGS-B utilisé dans notre cas

$$TOLF = FACTR \cdot epsmch \quad (3.6)$$

EPSMCH, étant la précision machine qui est automatiquement générée par le code, et l'utilisateur entre une valeur de

$$FACTR \in [10^0, 10^{15}].$$

Sur un ordinateur avec 15 digits, et en double précision, les valeurs typiques pour FACTR sont :

$$FACTR = 1.d + 12 \text{ pour une base précision.}$$

$$FACTR = 1.d + 7 \text{ pour précision modérée.}$$

et $FACTR = 1.d + 1$ pour précision très élevée.

Si $FACTR = 0$, le test stoppera l'algorithme seulement si la fonction objective reste inchangée après une itération.

3.3.2. Phase du tunneling : Les fonctions du Tunneling :

Une fois le minimum local x^* déterminé, on doit résoudre l'inégalité suivante

Trouver x_{tu}^* tel que:

$$T(x_{tu}^*) = F(x_{tu}^*) - F(x^*) \leq 0, \quad x_{tu}^* \neq x^* \quad (3.7)$$

Si x_{tu}^* est trouvé, ça serait sur une autre vallée.

En utilisant les méthodes du gradient pour résoudre l'équation (3.7), on place un pole à x^* pour écraser le minimum afin de créer un problème transformé (voir **Figure 3.2**) à l'aide d'une des fonctions suivantes :

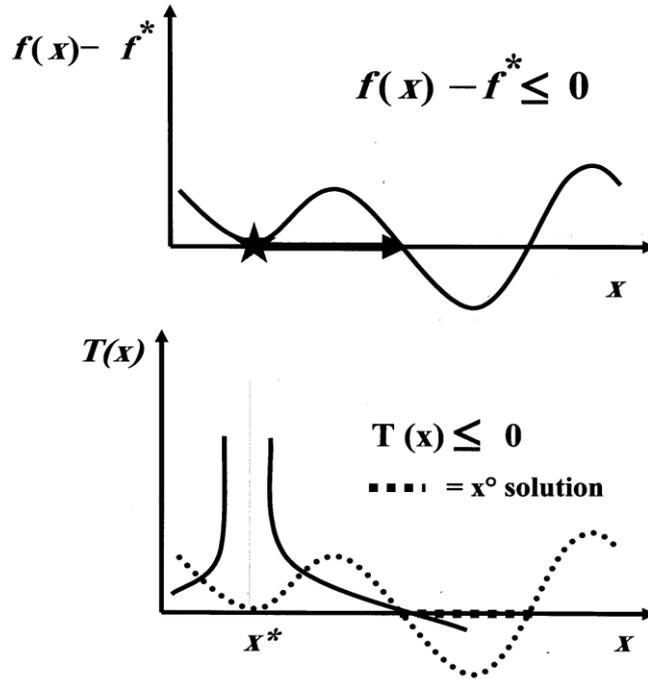


Figure 3.2. Génération de nouvelles estimations initiales faisables par le placement d'un pôle et destruction du minimum déjà trouvé.

a) Fonctions de Tunneling Levy-Montalvo (1985)

$$T_c(x) = \frac{F(x) - F(x^*)}{\|x - x^*\|^{\lambda^*}} \quad (3.8a)$$

b) Fonctions de Tunneling exponentielle Gómez-Barrón (1991)

$$T_e(x) = (F(x) - F(x^*)) e^{\left(\frac{\lambda^*}{\|x - x^*\|}\right)} \quad (3.8b)$$

La fonction exponentielle (3.8b) est généralement plus rapide que (3.8a). Quand $\|x - x^*\|$ est vérifié, T_c et T_e deviennent plats, freinant ainsi la convergence, et donc une modification de T_c et T_e est nécessaire :

$$T_e(x) = \begin{cases} (F(x) - F(x^*)) e^{\left(\frac{\lambda^*}{\|x - x^*\|}\right)} & si \quad \|x - x^*\| < 1 \\ F(x) - F(x^*) & si \quad \|x - x^*\| \geq 1 \end{cases} \quad (3.9)$$

La même méthode s'applique pour la fonction de Tunneling classique (λ^* : est la robustesse du pôle), et pour garantir la continuité de la différentiabilité aux points avec $\|x - x^*\| = 1$, nous utilisons la fonction rampe introduite par Levy-Montalvo (1985).

Résoudre le problème (26) consiste à trouver x_{tu}^* tel que :

$$T_c(x_{tu}^*) \leq 0 \text{ ou } T_e(x_{tu}^*) \leq 0 \quad (3.10)$$

Etant donné que $T(x)$ est continue pour $x \neq x^*$, on peut utiliser des méthodes de directions de descente de type Newton pour résoudre l'inégalité (3.10). Par conséquent, il est possible d'utiliser le même algorithme dans la phase de minimisation qui produit la direction de descente, moyennant des critères d'arrêts adéquat pour résoudre le problème (3.10).

Sachant que la fonction objective originale n'est supposée être que de classe C^2 pour $x \in B$, elle peut avoir plusieurs minima globaux, et la convergence vers d'autres minima avec la même valeur de F^* de la fonction objective (au même niveau), est possible. Ceci étant avec $F(x_i^*) = F(x_{i-1}^*) = F^*$.

Ces valeurs ci seront les solutions possibles du problème (26) à l'égalité. Alors, et pour éviter d'avoir à retrouver ces même minima déjà trouvés, durant la phase de tunneling, les pôles trouvés à chaque minima, sont préservés jusqu'à ce qu'une plus petite valeur de la fonction objective soit trouvée. Alors, les pôles ne sont indispensables (l'algorithme rejette les points pour $F(x) > F(x^*)$), et les fonctions (3.8a) et (3.8b), prennent les formes :

$$T_c(x) = \frac{F(x) - F(x^*)}{\prod_{i=1}^t \|x - x_i^*\|^{\lambda_i^*}} \quad (3.11a)$$

et

$$T_e(x) = (F(x) - F(x^*)) \prod_{i=1}^t e^{\left(\frac{\lambda_i^*}{\|x - x_i^*\|}\right)} \quad (3.11b)$$

Imposons $t=1$ dès qu'un nouveau minimum est trouvé, avec de plus petites valeurs de la fonction objective que celle de $F(x^*)$.

L'algorithme peut être résumé comme suit :

1-donner une estimation initiale x^0 , tant que la convergence n'est pas obtenue, faire :

Phase 1 : minimisation locale

A partir du point initial x^0 ,

Trouver $\arg \min_{x \in B} F(x) = x^*$.

Phase 2 : Tunnelisation.

A partir d'un point x_{tu}^0 dans un voisinage de x^*

Trouver x_{tu}^* tel que $T(x_{tu}^*) \leq 0$ et $x_{tu}^* \in B$.

L'algorithme de minimisation local de la phase 1 peut être utilisé pour générer des directions de descentes de pas acceptables pour $T(x)$.

Poser $x_{tu}^* \rightarrow x^0$, et revenir à phase 1.

3.3.3. Point initial pour la phase de tunneling :

Une fois un minimum local x^* trouvé, il nous faut générer un point initial x_{tu}^* pour commencer la phase de tunneling. Ce point est généré le long d'une direction de descente arbitraire, et dans un voisinage de x^* , pour préserver les propriétés locales, comme suit :

$$x_{tu}^0 = x^* + \varepsilon_1 \cdot \frac{r}{\|r\|} \quad (3.12)$$

où $r^T = (r_1, \dots, r_n)$ avec $r_i \in (-1, 1)$ pour $i = 1, n$ arbitraire pour une distribution normale.

Le paramètre ε_1 est la distance minimale de x^* vers x_{tu}^* . ε_1 doit aussi être lié à la précision sur x_0^* . Ce choix doit être minutieusement fait, afin d'éviter tout conflits avec d'autres tolérances. Ceci peut être éclairci dans l'analyse suivante :

Il est clairement établi par Gill et al ??? (1981) que pour un problème bien conditionné, et si l'équation (24) est satisfaite, on a

$$\|x^{\nu+1} - x^\nu\| \leq \sqrt{TOLF} \cdot (1 + \|x^{\nu+1}\|) \quad (3.13)$$

Si x_e^* représente le minimum exact et $x^* = x^{\nu+1}$ est une approximation, donc le second membre de l'équation (3.13) est une borne supérieure à la distance x_e^* à x^* , i.e. :

$$\|x_e^* - x^\nu\| \leq \sqrt{TOLF} \cdot (1 + \|x^*\|) \quad (3.14)$$

sous ces hypothèses.

A dessein de ne prendre que le bon minimum dans le voisinage de x_e^* , de rayon $\sqrt{TOLF} \cdot (1 + \|x^*\|)$, le point initial pour la phase de tunneling doit satisfaire :

$$\sqrt{TOLF} \cdot (1 + \|x^*\|) \leq \|x_e^* - x_{tu}^0\| \quad (3.15)$$

Sachant qu'on est en présence que d'une approximation du minimum et non de la valeur exacte, alors la distance de x^* à x_{tu}^0 doit au moins être égale à

$$2\sqrt{TOLF} \cdot (1 + \|x^*\|) \quad (3.16)$$

En pratique la condition d'un problème bien conditionné (comme supposé pour cette dérivation) n'est pas toujours vérifiée, on relaxe alors la contrainte par :

$$\varepsilon_1 = 2(TOLF)^c \cdot (1 + \|x^*\|) \quad (3.17)$$

avec $c = 1/2$.

Le choix pour un point initial pour la phase du tunneling diffère de celui présenté par Levy-Montalvo (1985) et Gómez-Barrón (1991).

Le choix de ce point initial a une capacité adaptative, dans le sens où la distance minimale ε_1 dépend du minimum local courant à supprimer.

Le tunneling ne réussira pas si la condition de l'équation (3.9) n'est pas encore satisfaite, dû à l'une des raisons suivantes :

- i. un coin du choix admissible a été atteint.
- ii. la robustesse du pôle est plus grande que la valeur imposée, ceci sans avoir obtenu la direction de descente.
- iii. le nombre maximum d'évaluation de fonction, alloué pour cette phase, a été atteint.

Dans n'importe quel des cas sus-cités, il est nécessaire de recommencer le tunneling d'un autre point initial, x_{tu}^0 .

Lors de notre exécution, le nombre de points généré dans un voisinage x^* , en utilisant l'équation (3.13) est $2n$, où n est la dimension du problème. Afin de nous approfondir plus dans la recherche de la racine, on prend en suivant des points initiaux générés arbitrairement dans toute la région de la solution possible, jusqu'à ce que le temps de calcul donné par l'utilisateur soit atteint.

La valeur défaut est $\max(100, 5n)$. Si aucune solution au problème (3.7) n'est trouvée, pour un nombre de points initial donné, l'algorithme stoppera.

3.3.4. Pôle mobile :

$T(x)$ possède les mêmes propriétés multimodales de $F(x)$, la méthode locale utilisée dans la phase de tunneling, peut rencontrer certains problèmes, aux points critiques de $T(x)$. Aussi, cette méthode peut amener vers des points où les valeurs de la fonction de tunneling, ou de l'itéré, ne peuvent plus être améliorées (selon les conditions de l'équation (3.4) et (3.5)). Ici aussi, pour être capable de dépasser ce point, on place un pôle x_m , appelé pôle mobile les fonctions (3.8a) et (3.8b) sont modifiées pour obtenir

$$T_c(x) = \frac{F(x) - F(x^*)}{\prod_{i=1}^t \|x - x_i^*\|^{\lambda_i^*}} \cdot \frac{1}{\|x - x_m\|^{\lambda_m}} \quad (3.18a)$$

et

$$T_e(x) = (F(x) - F(x^*)) \prod_{i=1}^t e^{\left(\frac{\lambda^*}{\|x-x_i^*\|}\right)} \cdot e^{\left(\frac{\lambda_m}{\|x-x_m\|}\right)} \quad (3.18b)$$

Où x_m est la position du pôle mobile, et λ_m ça robustesse. On se trouve dans la nécessité ici aussi d'utiliser la fonction rampe de Levy-Montalvo (1985).

A chaque fois qu'un pôle mobile est placé, la fonction tunneling est modifiée, et une direction de descente est calculée pour cette nouvelle fonction. De surcroît, un point initial dans un voisinage de x_m doit être créé, afin de continuer le processus (ceci est fait comme en section 3.2) et diffère de l'exécution donnée par de Levy-Montalvo, 1985 et Gómez-Barrón, 1991.

Une fois que la robustesse du pôle λ^* ou λ_m s'accroît, il n'est plus nécessaire d'évaluer ni la fonction objective, ni son gradient. Le même cas s'applique si la position du pôle mobile change ou bien que le pôle mobile est annulé, quand on n'en a plus besoin.

3.3.5. Conditions générales d'arrêt

La condition d'arrêt pour un tunneling efficace, qui est $T(x_{tu}^k) \leq 0$, est exécutée comme suit

$$F(x_{tu}^k) - F(x^*) \leq TOLT \cdot (1 + |F(x^*)|) \quad (3.19)$$

la précision TOLT doit être choisit par l'utilisateur. Ce paramètre est intimement lié à la tolérance TOLEV, afin de considérer les valeurs des minima de la fonction objective du même niveau Nichita et Gomez (2002).

L'algorithme s'arrête quand l'un des critères suivant est satisfait :

- i. L'échec de la phase de tunnelisation : le processus échoue à trouver un point sur une autre vallée, commençant la recherche depuis le nombre initial de points tolérés. Le dernier minimum trouvé, est le minimum global possible.
- ii. Le nombre maximum d'évaluation de fonctions à été atteint.
- iii. Si la valeur minimale, imposée, de la fonction objective a été atteinte, le dernier minimum trouvé, est le minimum global possible.
- iv. Si la valeur minimum de la fonction objective, ainsi que tous les minima globaux à ce niveau, ont été trouvés.

3.4. Minima au même niveau :

Il existe peu de méthode capable de trouver plusieurs minima au même niveau, et avec la même valeur de la fonction objective, $f(x_1^*) = f(x_2^*) = \dots = f(x_t^*)$, sans pour autant retomber sur les

minima déjà trouvés. En principe plusieurs méthodes peuvent trouver ces minima, comme la méthode de branch ou la méthode des intervalles, malheureusement leur coût d'exécution les rend inaccessibles. Les méthodes stochastiques, comme la méthode d'évolution, ne garantissent pas que le même minimum ne soit pas retrouvé encore et encore. Du coup, même dans le cas où la valeur de la fonction objective est connue, ces méthodes ne garantissent pas une convergence finie.

L'un des aspects les plus intéressants de la méthode du tunneling, est leur aptitude à trouver des minima au même niveau dans la phase de tunnelisation (où en recherche x_{tu}) sur une autre vallée où $f(x_{tu}) \leq f^*$, et l'égalité implique un point au même niveau $f(x_{tu}) = f^*$.

A vrai dire, la méthode d'optimisation locale ne fait que vérifier (lors de la phase de minimisation) que ces points sont bien des minima, ou bien itère afin d'atteindre la précision désirée.

A dessein d'éviter de retrouver les minima déjà localisés, il est nécessaire préserver les pôles, pour détruire ces minima. Ainsi la fonction de tunneling devient :

$$T(x) = (f(x) - f^*) \prod_{i=1}^t \exp\left(\frac{\lambda_i^*}{\|x - x_i^*\|}\right) \quad (3.20)$$

Comme il se pourrait que cette méthode rencontre plusieurs minima (noté t) au même niveau avant de trouver le niveau global, sitôt qu'un minimum à un niveau plus bas est trouvé, on pose $t=I$, car l'historique des ces minima n'est plus d'actualité, et que la méthode ne retrouvera plus un point avec une valeur plus importante de la fonction objective.

3.5. Choix des points pour la phase de tunnelisation :

L'un des aspects majeurs de ces méthodes est comment choisir le point initial duquel la tunnelisation commence. Tout d'abord, et pour un nombre de points fixé d'avance, la tunnelisation commence par un point au voisinage du dernier minimum trouvé, celui-ci sera pris arbitrairement le long d'une direction de descente $x = x^* + e r$, où e est un scalaire définissant le voisinage, et définit l'échelle du problème, r et un vecteur aléatoire compris entre $[-1,1]$. Depuis ces derniers points, la recherche d'un point sur une vallée commence en résolvant l'inégalité (3.19). Si la recherche à partir de cet ensemble de points du voisinage de x est infructueux, un autre nombre de points est choisit n'importe où dans la région de solution possible.

La partie stochastique dans la tunnelisation est apparentée à la recherche du point initial de cette phase. En effet, ce dernier est pris sur une direction arbitraire parmi les derniers minima trouvés, dans un voisinage, fonction quant à lui, de l'échelle du problème. Alors, et si la direction arbitraire change, le nombre d'évaluation de fonctions et gradient peut varier. Mais ceci n'a d'incidence d'aucune sorte sur la recherche de minima globaux, car moyennant un temps de calcul suffisant, la méthode localisera tous les minima globaux. Le nombre maximum de points initiaux alloué pour cette

étape, sert aussi pour le contrôle du temps de calcul nécessaire pour vérifier l'optimisation globale. Dans notre cas, on utilise la valeur défaut max $(20,5n)$ de points initiaux (Nichita et al 2009a).

La robustesse de la méthode est fortement liée au choix des différentes tolérances, ainsi que leurs valeurs relatives. Nous décrivons dans cette sous section les tolérances les plus importantes de notre problème.

Une condition d'arrêt pour un bon tunneling est que $T(x_{tu}^k) \leq 0$, et est évaluée à partir de l'équation (38), ou TOLT est une tolérance imposée, et très liée à TOLEV. Dans un premier temps, tirons quelques bornes pour TOLEV.

Supposons x_1^*, x_2^* deux minima distincts, et au même niveau i.e.: $f(x_1^*) = f(x_2^*)$, et x_1^{k+1}, x_2^{k+1} leur approximation respective qui satisfait à :

$$|f(x_i^{k+1}) - f(x_i^k)| \leq TOLF \cdot (1 + |f(x_i^{k+1})|), \quad i = 1, 2 \quad (3.21)$$

Si la fonction est bien conditionnée (section 2.3), le second terme dans l'équation (17) est une borne pour l'erreur sur la valeur exacte de la fonction, à la solution et approchée, alors il vient que :

$$|f(x_1^{k+1}) - f(x_1^k)| \leq TOLF \cdot (1 + \max(|f(x_1^{k+1})|, |f(x_2^{k+1})|)) \quad (3.22)$$

Idem pour x_2^{k+1} avec

$f(x_1^*) = f(x_2^*) = f^*$, on en déduit que

$$|f(x_1^{k+1}) - f(x_2^{k+1})| \leq 2 \cdot TOLF \cdot (1 + \max(|f(x_1^{k+1})|, |f(x_2^{k+1})|)) \quad (3.23)$$

L'erreur relative, est alors, entre deux minima au même niveau, et sera au plus $2 \cdot TOLF$. On optera pour

$$TOLEV = TOLF \quad (3.24)$$

La justification de (3.24) peut se trouver dans ce qui suit.

Par souci de bien clarifier TOLT, et pour une tunnelisation efficace, il est nécessaire de bien expliciter sa relation aux autres tolérances.

Confrontés à un problème aux multiples minima au même niveau (incluse dans TOLEV), les performances de l'algorithme s'améliore généralement, à condition toutefois, que ces minima soient détectés et détruits par les pôles. Afin de déterminer et supprimer ces minima locaux, l'inégalité suivante se doit d'être satisfaite :

$$TOLEV \geq TOLF \quad (3.25)$$

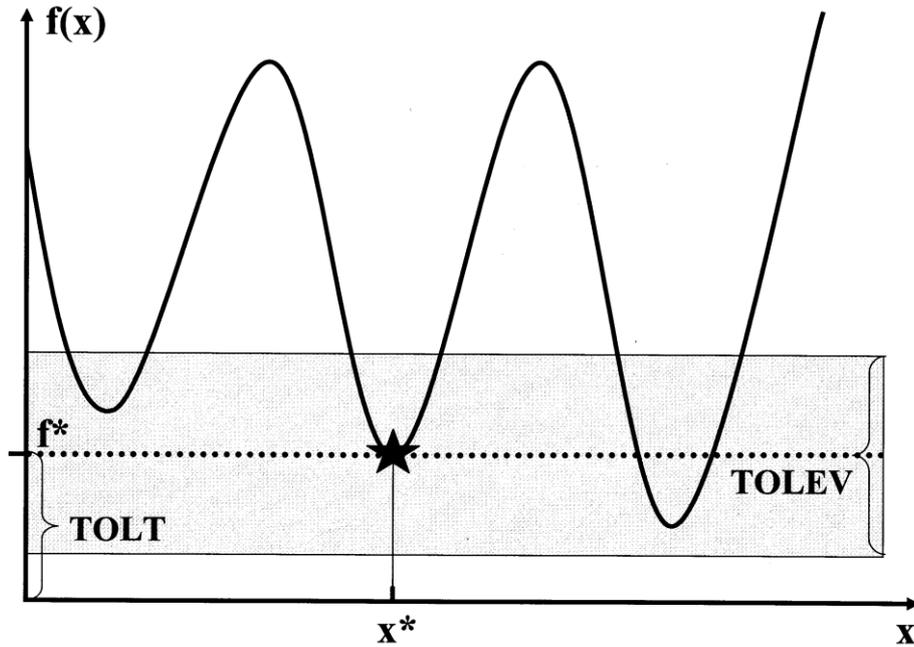


Figure 3.3 Tolérances pour la recherche de multiples minima au même niveau.

Pour garantir que x_{tu}^* est réellement sur une autre vallée, une autre condition sur $TOLT$ sera :

$$TOLT \leq TOLF \quad (3.26)$$

Et donc la relation entre les 3 différentes tolérances sera:

$$-2 TOLF \leq TOLEV \leq TOLT \quad (3.27)$$

Notre choix s'est porté sur l'équation (3.24), car il nous est plus aisé de déterminer les minima du même niveau.

Nous devons aussi avoir :

$$TOLEV = \min(|TOLT|, TOLF); \text{ Ceci justifie notre choix pour l'équation (3.24).}$$

Ces tolérances nous permettent de déterminer avec précision tous les minima au même niveau.

3.6. Conditions générales d'arrêt :

La satisfaction d'un de ces critères, arrêtera le processus :

1. Durant la phase de tunneling, si le nombre maximum de ponts initiaux pour le calcul de x_{tu} a été atteint, les minima au même niveau, sont supposés être, les minima globaux.
2. Tous les minima du même niveau recherché, ont été trouvés.
3. Le nombre maximum d'évaluation de fonction a été atteint.

3.7. Résultats

La capacité de la méthode de Tunneling de trouver, d'une façon efficace, du minimum global de la fonction *TPD* modifiée de Michelsen (1982a), et des minima multiple de la fonction objective *F* (Nichita, 2012) est testée sur une variété de problèmes, reconnus comme difficiles dans la littérature. Les problèmes 1-5 sont pris de Hua et al (1998), tandis que le problème 6 montre que la méthode peut être appliqué avec succès pour des mélanges à multi constituants.

Il existe deux types de critères d'arrêt pour le processus de minimisation.

Le premier critère est

$$\frac{(\Phi_v - \Phi_{v+1})}{\max(|\Phi_{v+1}|, |\Phi_v|, 1)} < FACTR * EPSMACH \quad (3.28)$$

où

EPSMACH est la précision machine (générée automatiquement par le code.

FACTR est entré par l'utilisateur, pour obtenir une bonne tolérance.

v est le niveau d'itération.

Le second critère vérifie la norme du gradient projeté :

$$\max_{j=2,nc} \left\| \text{proj}(\partial\Phi / \partial x_j) \right\| \leq PGTOL \quad (3.29)$$

PGTOL est la tolérance requise pour la norme du gradient projeté.

Le premier critère est appliqué pour vérifier si la fonction objective ne décroît plus. Le second, quant à lui, garantie que l'itéré est au point optimal. Les deux conditions sont utilisées dans la phase de minimisation. Mentionnons, cependant, que la routine d'optimisation locale est utilisée pour les phases de descente et de minimisation de tunnelisation.

Durant la phase de minimisation, un minimum local de la fonction objective originale est trouvé. Durant la tunnelisation, un point sur autre vallée est déterminé. Dans les deux phases une direction de descente est générée et la taille du pas de direction est calculée par un *line-search*. Pendant la tunnelisation, la première condition vérifie si la fonction tunnel a assez décru, si toutefois la condition n'est pas satisfaite, ça utilise un pôle mobile pour forcer un plus grand décroissement. Etant donné qu'on ne cherche nullement dans cette phase, le minimum de la fonction, mais seulement un point où la fonction tunnel est inférieure ou égale à zéro. La seconde condition n'est pas utilisée ici.

Dans tous les exemples, nous utilisons une tolérance assez stricte. Considérons *FACTR*=1.d+2 (haute précision), et la norme projetée du gradient *PGTOL*, est imposée à 1.d-8. La valeur de la fonction objective globale est 1.d-12.

Il serait utile d'entrer au code le nombre maximum de points stationnaires (afin d'ignorer la phase de tunnelisation finale), mais celui-ci n'est pas connu d'avance. Wasylkiewicz et Ung (2000)

ont proposés un critère topologique pour les points stationnaires reliant le nombre de minima, maxima et points selles, dans le cas d'équilibres liquide-liquide. Malheureusement, ce n'est plus valable dans des systèmes incluant des phases, et liquide et vapeur (Wasylkiewicz et Ung 2000). Sofyan et al (2003) stipulent que ce nombre est toujours impair. Ceci est erroné, car le nombre maximum de points stationnaires peut aussi être paire. Par exemple, il existe deux point stationnaire (un minima et un point selle) pour les mélanges binaires pour des pressions et températures entre l'enveloppe de phase et la *STLL* (section 1.4.3).

En observant que pour les mélanges binaires ($n=1$, à $nlev=5$) (3 minima séparés par 3 maxima). Pour $n > 1$ ($nc > 2$), le nombre maximum de points stationnaires ne doit pas être restreint, cependant, dans certains exemple on présente les résultats pour un $nlev$ imposé, ainsi que nous imposons le nombre d'évaluations de fonction pour la dernière étape.

La méthode de tunneling converge, finalement, vers un minimum global pour n'importe quelles valeurs initiales dans la région des solutions possibles. On utilisera évidemment la même initialisation de Michelsen (1982a) que pour la fonction *TPD* (section 1.5), et implémentée par Nichita et al (2002b). Ces initialisations sont notées ici *V* pour vapeur et *L* pour liquide. Les constantes d'équilibres sont estimées comme en section 1.5.

3.7.1. Mélange binaire méthane - hydrogène sulfuré

Le premier exemple est pour un mélange binaire méthane - hydrogène sulfuré. Les calculs sont effectués avec l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong, avec le $k_{12}=0.08$. Cet exemple, pris de Michelsen (1982a), est connu comme un exemple difficile dans la littérature (Hua et al, 1998, Nichita et al, 2002, Nichita et al, 2009).

Le **Tableau** 3.1 présente les résultats des calculs de stabilité effectués avec l'équation d'état pour le mélange binaire C_1 - H_2S à $P=40.53$ bar et $T=190$ K et cinq compositions différentes. Outre les compositions globales z et les fractions molaires aux points stationnaires trouvés, le **Tableau** donne des indications sur le processus itératif (le nombre total d'évaluations de fonctions et des gradients, NEFG, et, en parenthèses, les NEFG nécessaires pour obtenir la convergence à chaque étape de minimisation et le nombre des cycles minimisation-tunnelisation, noté NT) pour les deux initialisations (dernière colonne du **Tableau**) classiques (*L* et *V*) des calculs de stabilité (Michelsen, 1982a).

3.7.2. Mélange binaire méthane - propane

Le deuxième exemple est pour un mélange binaire méthane - propane. Les calculs sont effectués avec l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong, avec le $k_{12}=0.029$. Les résultats des calculs de

stabilité effectués avec l'équation d'état SRK pour le mélange binaire C_1 - C_3 à $P=100$ bar et $T=277.6$ K et quatre compositions différentes sont présentés dans le **Tableau 3.2**.

3.7.3. Mélange binaire éthane - azote

Le troisième exemple est pour un mélange binaire éthane - azote. Les calculs avec la méthode de Tunneling sont effectués avec l'équation d'état de Peng-Robinson, avec le $k_{12}=0.029$. Les résultats des calculs de stabilité effectués avec l'équation d'état SRK pour le mélange binaire C_2 - N_2 à $P=76$ bar et $T=270$ K et cinq compositions différentes sont présentés dans le **Tableau 3.3**.

3.7.4. Mélange binaire méthane - dioxyde de carbone

Un quatrième exemple est pour un mélange binaire méthane - dioxyde de carbone. Les calculs avec la méthode de Tunneling sont effectués avec l'équation d'état de Peng-Robinson, avec le $k_{12}=0.095$. Les résultats des calculs de stabilité effectués avec l'équation d'état SRK pour le mélange binaire C_2 - CO_2 à $P=60.8$ bar et $T=220$ K et pour cinq compositions différentes sont présentés dans le **Tableau 3.4**.

3.7.5. Mélange ternaire méthane - éthane - azote

Le cinquième exemple est pour un mélange ternaire méthane - éthane - azote. Les calculs avec la méthode d'optimisation de Tunneling sont effectués avec l'équation d'état de Peng-Robinson, avec les paramètres binaires d'interaction $k_{12}=0.021$, $k_{13}=0.038$, $k_{23}=0.08$ et . Les résultats des calculs de stabilité effectués avec l'équation d'état SRK pour le mélange binaire C_2 - CO_2 à $P=76$ bar et $T=270$ K et pour quatre compositions différentes sont présentés dans le **Tableau 3.4**.

3.7.6. Mélange Y8

Le dernier exemple est pour le mélange multi constituants Y8, étudié dans les chapitres précédents. Des calculs de stabilité sont effectués avec la méthode d'optimisation globale de Tunneling pour différentes conditions de pression et température, correspondant à certains endroits clef du diagramme de phase. Les résultats sont présentés en **Tableau 3.6** (pour l'initialisation cas vapeur) et en **Tableau 3.7** (pour l'initialisation cas liquide).

Pour les premiers cinq exemples présentés ici, le nombre d'évaluations des fonctions et des gradients est plus important (ce qui est normal puisque la dimensionnalité du problème passe de $nc-1$ à nc) que celui rapporté par Nichita et. al (2002), mais la méthode de *BFGS* est généralement plus stable (car la Hessienne est mieux conditionnée), notamment dans les étapes de tunnelisation intermédiaires,

et l'accroissement des NEFG est important uniquement dans la dernière phase de tunnelisation (celle de vérification de la globalité du dernier minimum). Pour le dernier exemple, on constate aussi l'augmentation des NEFG, mais seulement dans la dernière phase de tunnelisation.

Tableau 3.1 Mélange : C₁/H₂S SRK-EOS à P=40.53 bar et T=190 K.

Composition	Fractions molaires aux points stationnaires	Fonction TPD	NEFGs	NT	Init.
(0.50,0.50)	(0.925382,0.074618)	-8.2521e-2	6083 (27)	1	L
	(0.118133,0.881867)	-5.6893e-2	5618(9+6)	2	V
	(0.925382,0.074618)	-8.2521e-2			
(0.9885,0.0115)	(0.9885,0.0115)	0	4836(8)	1	L
	(0.9885,0.0115)	0	5189(14)	1	V
(0.9813,0.0187)	(0.923314,0.076686)	-3.9565e-3	5349(11)	1	L
	(0.115208,0.884792)	1.09098e-2	5919(9+5)	2	V
	(0.923314,0.076686)	-3.9565e-3			
(0.112,0.888)	(0.920821,0.079179)	-2.4623e-3	5728(8)	1	L
	(0.112,0.888)	0	5837(9+8)	2	V
	(0.920821,0.079179)	-2.4623e-3			
(0.11,0.89)	(0.919132,0.080868)	5.6076e-3	6158(10+7)	2	L
	(0.11,0.89)	0			V
	(0.11,0.89)	0	5987(8)	1	

Tableau 3.2 Mélange : C₁/C₃ SRKEOS à p=100 bar et T=277.6 K.

Composition	Fractions molaires aux points stationnaires	Fonction TPD	NEFG	NT	Init.
(0.40,0.60)	(0.40,0.60)	0	4834(9)	1	L
	(0.40,0.60)	0	5167(11)	1	V
(0.68,0.32)	(0.68,0.32)	0	7291(16+10)	2	
	(0.772465,0.227535)	-3.346e-4			L
	(0.772465,0.227535)		6853(12)	1	V
(0.73,0.27)	(0.650287,0.349713)	-2.948e-4	7529(14)	1	L
	(0.757048,0.242952)	-2.081e-5	6354(18+17)	2	V
	(0.650287,0.349713)	-2.948e-4			
(0.90,0.10)	(0.90,0.10)	0	5364(9)	1	L
	(0.90,0.10)	0	5527(10)	1	V

Tableau 3.3 Mélange : C₂/N₂ PREOS à p=76 bar et T=270 K.

Composition	Fractions molaires aux points stationnaires	Fonction TPD	NEFG	NT	Init.
(0.90,0.10)	(0.90,0.10)	0	4825(9)	1	L
		0	5192(8)	1	V
(0.82,0.18)	(0.505590,0.494410)	-9.746e-3	4937(12)	1	L
			4796(9)	1	V
(0.70,0.30)	(0.510582,0.489418)	-1.379e-2	6278(16)	1	L
			6395(11)	1	V
(0.56,0.44)	(0.845281,0.154719)	-1.553e-2	6517(9)	1	L
			5834(8)	1	V
(0.40,0.60)	(0.40,0.60)	0	5716(9)	1	L
		0	5865(13)	1	V

Tableau 3.4 Mélange : C₁/CO₂ PREOS à p=60.8 bar et T=220 K.

Composition	Fractions molaires aux points stationnaires	Fonction TPD	NEFG	NT	Init.
(0.90,0.10)	(0.90,0.10)	0	5039(9)	1	L
		0	5289(8)	1	V
(0.80,0.20)	(0.502644,0.497356)	7.427e-3	5963(11)	1	L
			6328(9)	1	V
(0.70,0.30)	(0.642304,0.357696)	-1.876e-4	5877(14+4)	2	L
	(0.815263,0.184737)	-7.003e-3			
	(0.815263,0.184737)	-7.003e-3	5661(9)	1	V
(0.57,0.43)	(0.57,0.43)	0	5175(17+8)	2	L
	(0.808873,0.191127)	-1.3098e-3			
	(0.808873,0.191127)		5294(8)	1	V
(0.40,0.60)	(0.40,0.60)	0	5843(11)	1	L
	(0.40,0.60)	0	7364(9)	1	V

Tableau 3.5 Mélange : C₁/C₂/N₂ PREOS à p=76 bar et T=270 K

Composition	Fractions molaires aux points stationnaires	Fonction TPD	NEFG	NT	Init.
(0.10,0.60,0.30)	(0.101616,0.586724,0.311659)	-5.88659e-6	6654(21+15)	2	
	(0.067797,0.799168,0.133035)	-1.48288e-2			L
			7122(16)	1	V
(0.30,0.55,0.15)	(0.245094,0.658130,0.096776)	-0.011746	6839(12)	1	L
			7784(18)	1	V
(0.38,0.54,0.08)	(0.38,0.54,0.08)	0	7514(17)	1	L
		0	6897(27)	1	V
(0.05,0.90,0.05)	(0.05,0.90,0.05)	0	9345(17)	1	L
		0	9168(15)	1	V

Tableau 3.6 Mélange : Y8, initialisation cas vapeur

Point	T	p	D/RT	Initialisation V	
	K	bar		NEFG (M1+T1+M2)	NT
1	293.78	210.60	-.195671E-07	15364 (22)	1
2	293.78	210.70	0	17521 (37)	1
3	250	161	0	15167 (33)	1
4	250	160.50	0	18345 (27)	1
5	250	160	0 -.114550E-04	14692 (21+45+26)	2
6	250	100	-.140005E-01 -.599607E-01	12686 (17+11+23)	2
7	315	221.60	-.794965E-06	14825 (25)	1
8	315	221.75	0.325272E-05 0	17147 (32+68+18)	2
9	315	210	-.177469E-02	15473 (14)	1

Tableau 3.7 Mélange : Y8, initialisation cas liquide

Point	T	p	D/RT	Initialisation L	
	K	bar		NEFG (M1+T1+M2)	NT
1	293.78	210.60	-.190117E-07 -.195671E-07	14813 (19+79+23)	2
2	293.78	210.70	0	15428 (38)	1
3	250	161	0	15684 (46)	1
4	250	160.50	0.468917E-04 0	16717 (31+52+27)	2
5	250	160	-.114550E-04	15338 (16)	1
6	250	100	-.599607E-01	15633 (19)	1
7	315	221.60	0 -.794965E-06	14259 (29+145+16)	2
8	315	221.75	0	18352 (51)	1
9	315	210	-.927783E-04 -.177469E-02	14264 (16+51+12)	2

Conclusion et perspectives

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de l'optimisation pour les calculs de stabilité thermodynamique des phases, car l'analyse de la stabilité des phases est un problème de la plus haute importance parmi les calculs d'équilibre des phases, pour le génie des procédés et le génie pétrolier.

La surface de la *TPD* à la surface de l'énergie libre de Gibbs est non-convexe et hautement non-linéaire dans l'espace compositionnel, ce qui accroît considérablement les difficultés des calculs de stabilités, surtout aux voisinages de singularités. On en distingue deux types : la *STLL* et la spinodale. Géométriquement la surface *TPD* présente un point selle, correspondant à une solution non-triviale (à la *STLL*) ou triviale (à la spinodale). La matrice Hessienne, en ces points, est non-défini.

En effet les méthodes d'optimisation locale ne sont pas adaptées pour trouver tous les minima de la fonction *TPD*, et leurs limites sont vite atteintes aux voisinages des singularités, dues entre autres à des problèmes d'échelle de la matrice Hessienne. D'où la solution alternative d'utiliser des fonctions coûts modifiées, qui ont l'avantage, si elles sont bien choisis, de transformer tout point stationnaire de la fonction *TPD* en minimum global; la Hessienne à la *STLL* est dans ce cas positif définie, et non indéfinie, ce qui mène à une amélioration des propriétés de convergence, comme montré par plusieurs mélanges réels et synthétique.

Notre travail a consisté dans un premier temps, en la présentation des calculs de stabilité par la minimisation sans contraintes de la fonction *TPD*, et par différentes méthodes de calculs itératives locales, du 1^{er} et 2nd ordre. Dans un second temps, l'introduction et la minimisation de fonctions coût modifiées, par l'algorithme BFGS à mémoire limitée. Ceci s'ajoutant au choix pertinent de nouvelles variables indépendantes, qui ont amélioré considérablement les propriétés de convergence du processus. et finalement la minimisation de fonctions coût modifiées par une méthode d'optimisation globale, la méthode de Tunneling. La méthode de Tunneling consiste à trouver les minima locaux de la fonction objective, et à *tunneliser* dans une autre vallée de la surface de la fonction qui contient un minimum à une valeur plus petite de cette fonction objective; et ainsi de suite jusqu'à ce que les critères du minimum global soient remplis.

La méthode *SSI* à l'avantage d'avoir une convergence monotone, par contre ça lenteur en fait une méthode à éviter en utilisation seule. L'avantage d'utiliser la méthode de Newton-Raphson est qu'elle offre une convergence quadratique, si toutefois l'initialisation est très proche du rayon de convergence, et les principaux problèmes rencontrés dans l'utilisation de cette méthode pour les calculs de stabilités, sont dû au fait que la méthode de Newton-Raphson est fortement tributaire des conditions initiales (les valeurs initiales du vecteur composition sont obtenues par la méthode *SSI*), autrement on rencontre difficilement le rayon de convergence de ce processus. Ceci étant, si on ne

prend pas soin de choisir un critère de convergence approprié surtout au voisinage de la *STLL*, même avec une initialisation *SSI*, le processus peut diverger. D'où la nécessité d'utiliser un processus incluant une réévaluation du critère de convergence de la méthode *SSI* en fonction de la criticité du point calculé, et éventuellement étendre cette méthode à d'autre plan (V-T, P-V...)

L'autre méthode du 2nd ordre étudiée est une méthode quasi-Newton, dite de *BFGS*. Celle-ci est une méthode très attrayante car la matrice Hessienne est approchée, et l'inverse de la matrice est fourni analytiquement (ce qui évite d'avoir à résoudre des systèmes). Par contre, cette méthode trouve certaines difficultés voisine de la *STLL* et plus précisément pour des pressions supérieures à la *STLL*.

La minimisation de la fonction coût modifiée *F* est plus robuste et rapide que celle de *D*, pour des pressions supérieures à la *STLL* et au voisinage de la *STLL*. Par contre, la minimisation de *F* pose problème pour le voisinage de la *SCL*. La minimisation de *D* est plus rapide que celle de *F* pour les régions diphasiques, cela est dû au niveau supplémentaire de dérivées. En conséquent des critères de switch entre les fonctions *D* et *F* doivent être établi ; c'est une des directions futures de recherche sur ce sujet.

La méthode d'optimisation globale de Tunneling est une méthode robuste et fiable pour la détermination de minima globaux. Toutefois lors des étapes de tunnelisation intermédiaire, la matrice Hessienne peut être mal conditionnée ce qui accroît le nombre d'évaluation de la fonction objective. De surcroit, la vérification qu'il n'existe pas de meilleures solutions au problème de minimisation globale est la partie de l'algorithme la plus coûteuse en temps de calcul.

La minimisation de l'énergie libre de Helmholtz, est une autre approche pour les calculs de stabilité thermodynamique des phases, car le formalisme même de cette approche est indépendant de la pression (la minimisation se fait sur le plan V-T), et la surface de l'énergie libre de Helmholtz semble plus continue comparée à celle de Gibbs. L'avantage principal d'utiliser la première plutôt que la deuxième énergie libre dans le calcul des équilibres de phases, est que les calculs sont basés sur le volume et la température et non sur la pression et la température. Sachant que la majorité des formes des équations d'états explicitent la pression, au lieu de les résoudre pour le volume et de choisir entre l'une des racines, le volume d'une des phases est une variables indépendante. La pression découle directement de l'équation d'état.

D'autre par, les méthodes stochastiques semblent de bonnes candidates pour la résolution des problèmes de stabilité de phases, dû aux fait qu'elle ne requiert que la connaissance de la valeur de la fonction objective, et à la simplification des initialisations des calculs. Celle-ci s'effectue par un choix de points précis (qui définissent une région d'attraction du minimum local) dans un échantillon.

Références :

L.E. Baker, A.C. Pierce, K.D. Luks. Gibbs Energy Analysis of Phase Equilibria. Society of Petroleum Engineers Journal, 22, No. 5 (1982), 731-742.

J. Balogh, T. Csendes, R.P. Stateva. Application of a Stochastic Method to the Solution of the Phase Stability Problem: Cubic Equations of State. Fluid Phase Equilibria, 212 (2003) 257-267.

C. Barron, S. Gomez. The Exponential Tunneling Method. Technical Report, IIMAS (1991) 1.

C. Brezinski. Algorithmes d'accélération de la convergence. Etude numérique. Edition Technip, Paris, 1978.

C.G. Broyden. The convergence of a class of double-rank minimization algorithms 2. The new algorithm. Journal of the institute of mathematics and its applications, 6 (1970), 222-231.

R.H. Byrd, P. Lu, J. Nocedal, C. Zhu. A Limited Memory Algorithm for Bound Constrained Optimization. Society for Industrial and Applied Mathematics Journal, 16 (1995), 1190-1208.

C. M. Crowe, M. Nishio. Convergence promotion in the simulation of chemical processes- the general dominant eigenvalue method. American Institute of Chemical Engineers Journal, 21 (1975), 528-533.

J.E. Dennis, J.J. Moré. Quasi-Newton methods, motivation and theory. Society for Industrial and Applied Mathematics Review, 19, No. 1 (1977), 46-89.

J.E. Dennis, R. Schnabel. Numerical Methods for Unconstrained Optimization and Nonlinear Equations. Philadelphia, PA: Society for Industrial and Applied Mathematics; 1996.

C. A. Floudas. Global optimization in design and control of chemical process systems. Journal of Process Control, 10 (2000), 125-134.

L.T. Fussel. A technique for calculating multiphase equilibria. Society of Petroleum Engineers Journal, 19, No. 4 (1979), 203-210.

D.D. Fussell, J.L. Yanosik. An iterative sequence for phase-equilibria calculations incorporating the Redlich-Kwong equation of state. Society of Petroleum Engineers, 18, No. 3 (1978), 173-182.

A. Giovanoglou, A. Galindo, G. Jackson, C.S. Adjiman. Fluid phase stability and equilibrium calculations in binary mixtures Part I: Theoretical development for non-azeotropic mixtures. Fluid Phase Equilibria, 275 (2009), 79-940.

S. Gomez, J. Solano, L. Castellanos, M.I. Quintana. Tunneling and Genetic Algorithms for Global Optimization, *Advances in Convex Analysis and Global Optimization*, Kluwer Academic Publishers, 54 (2001) 553-568.

S.T. Harding, C.A. Floudas. Phase Stability with Cubic Equations of State:Global Optimization Approach. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 46, No. 7 (2000), 1422-1440.

R.A. Heidemann. The classical theory of critical points. *Supercritical fluids*. Kluwer academic publishers (1994), 39-64.

R. A. Heidemann, A. M. Khalil. The Calculation of Critical Points. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 5 (1980), 769-779.

H. Hoteit, A. Firoozabadi. Simple phase stability testing algorithm in the reduction method, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 52, No. 8 (2006), 2920-2909.

J.Z. Hua, J.F. Brennecke, M.A. Stadtherr. Reliable Prediction of Phase Stability Using an Interval Newton Method, *Fluid Phase Equilibria*, 116 (1996), 52-59.

J.Z. Hua, J.F. Brennecke, M.A. Stadtherr. Enhanced Interval Analysis for Phase Stability: Cubic Equation of State Models. *Industrial and engineering chemistry research*, 37 (1998), 1519-1527.

G. A. Iglesias-Silva, A. Bonilla-Petriciolet, P. T. Eubank, J. C. Holste, K. R. Hall. An algebraic method that includes Gibbs minimization for performing phase equilibrium calculations for any number of components or phases. *Fluid Phase Equilibria*. 210 (2003), 229-245.

F. Jalali, J.D. Seader, S. Khaleghi. Global solution approaches in equilibrium and stability analysis using homotopy continuation in the complex domain. *Computers and Chemical Engineering*, 32 (2008), 2333-2345.

D.R. Jones, C.D. Perttunen, B.E. Stuckman. Lipschitzian Optimization Without the Lipschitz Constant. *Journal of Optimization Theory and Applications*, 79 (1993), 157-181.

P. Kaul, R.L. Thrasher. A Parameter-Based Approach for Two-Phase-Equilibrium Prediction With Cubic Equations of State. *The Society of Petroleum Engineers Reservoir*, 11 (1996), 273-279.

A.V. Levy, A. Montalvo. The Tunneling Method for Global Optimization. *Journal on Scientific and Statistical Computing*, 6 (1985), 15-29.

J. Martin. Cubic Equations of Joseph State-Which? *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 18, No. 2 (1979), 81-97.

C.M. Mc Donald, C.A. Floudas. Global Optimization for the Phase Stability Problem. *Thermodynamics*, 41 (1995), 1798-1814.

C.M. Mc Donald, C.A. Floudas. GLOPEQ: A New Computational Tool for the Phase and Chemical Equilibrium Problem. *Computers and Chemical Engineering*, 21 (1997), 1-23.

R.S. Metacalfe, L. Yarborough. The Effect of Phase Equilibria on the CO₂ Displacement Mechanism. *Society of Petroleum Engineers Journal*. 19, No. 4 (1979), 242-252.

M.L. Michelsen. Calculation of multiphase equilibrium. *Computers chemical engineering*, 18, No. 7 (1993), 545-550.

M. L. Michelsen. The isothermal flash problem. Part1. Stability. *Fluid Phase Equilibria*, 9 (1982), 1-19.

M.L. Michelsen. The isothermal flash problem. Part 2. Phase-split calculation. *Fluid phase equilibria*, 9 (1982), 21-40.

M.L. Michelsen, J. M. Mollerup. *Thermodynamics models : fundamental and computational aspects* 2nd edition. Tie-Line Publications, Denmark, 2007.

J. Mikyska, A. Firoozabadi. Investigation of mixture stability at given volume, temperature, and number of moles. *Fluid Phase Equilibria*, 321 (2012), 1-9.

A. Mitsos, G.M. Bollas, P. I. Barton. Bilevel optimization formulation for parameter estimation in liquid-liquid phase equilibrium problems. *Chemical Engineering Science*, 64 (2009), 548-559.

L.X. Nghiem, Y.K. Li and R.A. Heidemann. Application of the tangent plane criterion to saturation pressure and temperature computations. *Fluid Phase Equilibria*, 21 (1984), 39-60.

D.V. Nichita. A New Method for critical points calculation from cubic EOS. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 52, No. 3 (2006), 1220-1227.

D.V. Nichita, Robust and efficient phase stability calculations near singularities, manuscript, à soumettre pour publication, 2012.

D.V. Nichita, D. Broseta, C.F. Leibovici. Reservoir fluid applications of a pseudo-component delumping, new analytical procedure. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 59 (2007), 59-72.

D.V. Nichita, K. Boudjlida, Phase stability analysis in the vicinity of the stability test limit using modified objective functions. 20th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2012, Prague, August 25-29, 2012.

D.V. Nichita, D. Broseta et F. Montel. Calculation of convergence pressure/temperature and stability test limit loci of mixtures with cubic equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, 261 (2007), 176-184.

D.V. Nichita, F. Garcia-Sanchez, S. Gomez. Phase Stability Analysis Using the PC-SAFT Equation of State and the Tunneling Global Optimization Method, *Chemical and Engineering Journal*, 140 (2008) 509-520.

D.V. Nichita, S. Gomez. Efficient location of multiple global minima for the phase stability problem. *Chemical Engineering Journal*, 152 (2009), 251-263.

D.V. Nichita, S. Gomez, E. Luna. Phase Stability Analysis with Cubic Equations of State Using a Global Optimization Method, *Fluid Phase Equilibria*, 194-197 (2002), 411-437.

D.V. Nichita, S. Gomez, E. Luna. Multiphase Equilibria Calculations by Direct Minimization of Gibbs Free Energy With a Global Optimization Method. *Computers and Chemical Engineering*, 26 (2002) 1703-1724.

D.V. Nichita, J.-C. de-Hemptinne, and S. Gomez. Isochoric Phase Stability Testing for Hydrocarbon Mixtures. *Petroleum Science and Technology*, 27 (2009), 2177-2191,

O. Orbach, C.M. Crowe. Convergence promotion in the simulation of chemical processes with recycle- the dominant eigenvalue method. *Chemical Engineering*, 49 (1971), 509-513.

F. E. Pereira, G. Jackson, A. Galindo, C.S. Adjiman. A duality-based optimisation approach for the reliable solution of (P, T) phase equilibrium in volume-composition space. *Fluid Phase Equilibria*. 299 (2010), 1-23.

D.Y. Peng, D.B. Robinson. A new two-constant equation of state. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 15 (1976), 59-64.

W.H. Press, W.T. Vetterling, B.P. Flannery. *Numerical recipes in Fortran 77 the art of scientific computing* second edition. Cambridge University Press, 1986, 1992.

O. Redlich, J.N.S. Kwong. On the thermodynamics of solutions. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. *Chemical Review*, (1949) 44, 233.

C.C.R.S. Rossi, L. Cardozo-Filho, R. Guirardello. Gibbs free energy minimization for the calculation of chemical and phase equilibrium using linear programming. *Fluid Phase Equilibria*, 278 (2009), 117-128.

N. Saber, J.M. Shaw. Rapid and Robust Phase Behaviour Stability Analysis Using Global Optimization, *Fluid Phase Equilibria*, 264 (2008), 137-146.

Y. Sofyan, A.J. Ghajar, K.A.M. Gasem. Multiphase Equilibrium Calculations Using Gibbs Minimization Techniques. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42 (2003), 3786-3801.

M. Srinivas, G.P. Rangaiah, Implementation and Evaluation of Random Tunneling Algorithm for Chemical Engineering Applications. *Computers and Chemical Engineering*, 30 (2006), 1400-1415.

M. Srinivas, G.P. Rangaiah, A study of differential evolution and tabu search for benchmark, phase equilibrium and phase stability problems. *Computers and Chemical Engineering*, 31 (2007), 760-772.

A.C. Sun, W.D. Seider. Homotopy-Continuation Method for Stability Analysis in the Global Minimization of the Gibbs Free Energy. *Fluid Phase Equilibria*, 103 (1995), 213-249.

G. Soave. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, 27 (1972), 1197-1203.

R.P. Stateva, S.G. Tsvetkov, A diverse approach for the solution of the isothermal multiphase flash problem. Application to vapour-liquid-liquid systems. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 72 (1994), 722-734.

E.H. Stenby, P. Wang. Noniterative phase equilibrium calculation in compositional reservoir simulation. Society of Petroleum Engineers, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, (1993), 359-374.

Y. S. Teh et G. P. Rangaiah. A study of equation-solving and Gibbs free energy minimization methods for phase equilibrium calculations. *Institution of Chemical Engineers Journals*. 80, Part A (2002), 745-759.

J.O. Valderrama. The State of the Cubic Equations of State. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*. Vol 42 (2003), 1603-1618.

G.M. Wilson. A modified Redlich-Kwong equation of state. Application to general physical data calculation. American Institute of Chemical Engineers National Meeting, (1969).

C.H. Whitson, M. L. Michelsen. The negative flash. *Fluid Phase Equilibria*, 53, (1989), 51-71.

J.D. van der Waals: continuity of the gaseous and liquid state of matter (doctoral dissertation). Universiteit Leiden, (1873).

S.K. Wasylkiewicz, L.N. Sridhar, M.F. Doherty, M.F. Malone. Global Stability Analysis and Calculation of Liquid-Liquid Equilibrium in Multicomponent Mixtures. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 35 (1996), 1395-1408.

S.K. Wasylkiewicz, S. Ung. Global phase stability analysis for heterogeneous reactive mixtures and calculation of reactive liquid-liquid and vapor-liquid-liquid equilibria. *Fluid Phase Equilibria*, 175 (2000), 253-272.

Y.S. Wei, R. J. Sadus. Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria. *American Institute of Chemical Engineers*, 46, No. 1 (2000), 169-196.

L. Yarborough. Vapor-liquid equilibrium data for multicomponent mixtures containing hydrocarbon and non-hydrocarbon component. *Journal of Chemical Engineering*, 17 (1972), 192-133.

H. Zhang, A. Bonilla-Petriciolet, G.P. Rangaiah. A Review on Global Optimization Methods for Phase Equilibrium Modeling and Calculations. *The Open Thermodynamics Journal*, 5 (2011), 71-92.

Y. Zhu, H. Wen, Z. Xu. Global Stability Analysis and Phase Equilibrium Calculations at High Pressures Using the Enhanced Simulated Annealing Algorithm. *Chemical Engineering Science*, 55 (2000), 3451-3459.