



RÉCONCILIATION DE DONNÉES, SIMULATION DE PROCÉDÉS, EQUILIBRES DE PHASES ET SÉCURITÉ DANS LE DOMAINE DES GAZ INDUSTRIELS

Philippe Arpentinier

► To cite this version:

Philippe Arpentinier. RÉCONCILIATION DE DONNÉES, SIMULATION DE PROCÉDÉS, EQUILIBRES DE PHASES ET SÉCURITÉ DANS LE DOMAINE DES GAZ INDUSTRIELS. Génie chimique. Université de Lorraine (Nancy), 2021. tel-03294851

HAL Id: tel-03294851

<https://hal.science/tel-03294851>

Submitted on 21 Jul 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE
SCIENCE ET INGÉNIERIE DES MOLÉCULES, DES PRODUITS, DES PROCÉDÉS ET
DE L'ÉNERGIE

MÉMOIRE d'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

Discipline : Génie des Procédés et des Produits et des Molécules

RÉCONCILIATION DE DONNÉES, SIMULATION DE PROCÉDÉS, EQUILIBRES DE PHASES ET
SÉCURITÉ DANS LE DOMAINE DES GAZ INDUSTRIELS

Philippe ARPENTINIER



Présentée et soutenue

Le 24 juin 2021 à l'Université de Lorraine

JURY

Diane THOMAS Professeur, Université de Mons	Rapporteur
Vincent GERBAUD Professeur, INP-ENSIACET	Rapporteur
Marie DEBACQ Maître de Conférence, AgroParisTech	Rapporteur
Jean-Noël JAUBERT Professeur, Université de Lorraine	Examineur
Pierre CÉZAC Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour	Examineur
Romain PRIVAT Maître de Conférence, Université de Lorraine	Examineur
Régis RÉAU Professeur, Université de Rennes	Invité

Quoi qu'il arrive, j'apprends. Je gagne à tout coup [...]

Marguerite YOURCENAR

Table des Matières

1	CURRICULUM VITAE.....	9
	<i>Etat civil</i>	<i>9</i>
	<i>Fonction</i>	<i>9</i>
	<i>Formation</i>	<i>9</i>
	<i>Carrière Professionnelle au sein d’Air Liquide R&D (Innovation Campus Paris)</i>	<i>9</i>
	<i>Thématiques de recherche.....</i>	<i>10</i>
	<i>Coordination technique et scientifique de partenariats industriels.....</i>	<i>10</i>
	<i>Coordination scientifique de contrats de recherche académique.....</i>	<i>11</i>
	<i>Coordination scientifique de contrats de développement de modèles d’opérations unitaires avec des fournisseurs de simulateurs de procédés en régime stationnaire</i>	<i>12</i>
2	BILAN DES ACTIVITES DE RECHERCHE	14
2.1	OCTOBRE 1988 – SEPTEMBRE 1992	14
2.2	SEPTEMBRE 1992 – FEVRIER 2002	17
2.3	FEVRIER 2002 – JANVIER 2009	23
2.4	JANVIER 2009 – AUJOURD’HUI	27
3	LISTES DES THESES CODIRIGEEES ET AUTRES ENCADREMENTS.....	32
4	PARTICIPATION A DES JURYS DE THESE	33
5	ACTIVITES D’ENSEIGNEMENT ET DE FORMATION	33
6	RAYONNEMENT SCIENTIFIQUE	34
7	PUBLICATIONS DANS DES JOURNAUX INTERNATIONAUX A COMITE DE LECTURE	36
8	COLLOQUES – CONGRES : PRESENTATIONS ORALES ET POSTERS.....	39
9	ACTIVITES DE VALORISATION ET DE TRANSFERT.....	42
10	PROJET SCIENTIFIQUE	43
10.1	INTRODUCTION : LE GENIE DES PROCEDES	43
10.2	LA SIMULATION DE PROCEDES EN REGIME STATIONNAIRE	49
10.3	THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE AU GENIE DES PROCEDES – EQUILIBRES DE PHASES.....	63
10.4	LA RECONCILIATION DES DONNEES MESUREES	79
10.5	LES CONDITIONS D’INFLAMMATION DES MELANGES GAZEUX	101
11	REFLEXION SUR LA DEMARCHE SCIENTIFIQUE	142
12	BIBLIOGRAPHIE	148
13	ANNEXES.....	155

Table des Illustrations

FIGURE 1. L'INSTALLATION EXPERIMENTALE DE MESURE DE LIMITES D'INFLAMMABILITE DE MELANGES GAZEUX DEVELOPPEE AU CRCD.	15
FIGURE 2. DETERMINATION DU DOMAINE D'INFLAMMABILITE DU N-BUTANE DANS LES MELANGES OXYGENE/AZOTE DANS LES CONDITIONS INITIALES AMBIANTES A PARTIR DE VALEURS D'AUGMENTATION DE PRESSION MESUREES SUR L'INSTALLATION EXPERIMENTALE DU CRCD.	15
FIGURE 3. A) SCHEMA DE PROCEDE D'UNE UNITE A DOUBLE ABSORPTION – B) COMPARAISON DES CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT DES LITS CATALYTIQUES AVEC UNE TOUR D'ABSORPTION INTERMEDIAIRE ET SANS MAIS EN INJECTANT DE L'OXYGENE AU DEUXIEME ETAGE.	16
FIGURE 4. EVOLUTION LONGITUDINALE DE LA TEMPERATURE DANS UN REACTEUR D'OXYDATION DE L'ETHYLENE DONT LE DEBIT DE FLUIDE DE REFROIDISSEMENT EST INSUFFISANT.	18
FIGURE 5. SCHEMA TYPE SIMPLIFIE DE L'UNITE CATALYTIQUE INDUSTRIELLE A REFROIDIR.	21
FIGURE 6. DEBIT D'AZOTE LIQUIDE ET TEMPERATURE DU GAZ FROID ALIMENTANT LE PREMIER REACTEUR EN FONCTION DU TEMPS LORS DU REFROIDISSEMENT D'UNE UNITE DE REFORMAGE CATALYTIQUE AVEC TROIS REACTEURS EN SERIE – (1) L'ECHANGEUR CHARGE/EFFLUENT N'EST PAS BIPASSE, (2) L'ECHANGEUR CHARGE/EFFLUENT EST BIPASSE.	22
FIGURE 7. EVOLUTION DE LA DIMINUTION HORAIRE DE TEMPERATURE DES REACTEURS (1), (2) ET (3) EN FONCTION DU TEMPS (H) ET DE LA TEMPERATURE DU GAZ FROID (0) ALIMENTANT LE PREMIER REACTEUR, ECHANGEUR CHARGE/EFFLUENT NON BIPASSE.	23
FIGURE 8. (A) CARBONE FILAMENTAIRE FORME PAR LA REACTION DE CRAQUAGE DU METHANE A PARTIR DES CRISTALLITES DE NICKEL D'UN CATALYSEUR $MgAl_2O_4$ CONTENANT 15% PDS DE NICKEL – (B) EVOLUTION DE L'ENTROPIE DE FORMATION A 25°C EN FONCTION DE L'INVERSE DU DIAMETRE MAXIMUM DES CRISTALLITES.	29
FIGURE 9. PARAMETRE D'INTERACTION DU BINAIRE H_2/CH_4 EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR L'EQUATION D'ETAT DE PENG-ROBINSON ET POUR DES JEUX DE DONNEES EXPERIMENTALES PROVENANT DE SOURCES DIFFERENTES.	30
FIGURE 10. COURBES DE BULLE ET DE ROSEE DU BINAIRE N_2/CO CALCULEES AVEC L'EQUATION D'ETAT DE PENG-ROBINSON POUR TROIS ISOTHERMES (95 K, ROSE ; 100 K VERT ; 110 K, ROUGE) : COMPARAISON AVEC LES VALEURS EXPERIMENTALES.	31
FIGURE 11. LE MODELE DE L'OIGNON EN GENIE DES PROCEDES – 1/ REACTEUR ; 2/ SYSTEMES DE SEPARATION ET DE RECYCLAGE ; 3/ SYSTEME DE RECUPERATION DE CHALEUR ; 4/ SYSTEME ENERGETIQUE ; 5/ TRAITEMENTS DES DECHETS.	46
FIGURE 12. DIFFERENTS TYPES DE MODELE EN GENIE DES PROCEDES.	53
FIGURE 13. METHODOLOGIE APPLIQUEE POUR LA SIMULATION D'UNE UNITE PILOTE OU INDUSTRIELLE.	57
FIGURE 14. COMPARAISON ENTRE PRECISION (DISPERSION MESUREE PAR L'ECART-TYPE $\bar{x}$) ET JUSTESSE OU EXACTITUDE (BIAS ENTRE LA VALEUR VRAIE ET LA MOYENNE M DES MESURES).	82
FIGURE 15. REDONDANCES SPATIALE ET STRUCTURELLES.	84
FIGURE 16. RESULTAT DE LA RECONCILIATION DE DONNEES.	89
FIGURE 17. INFORMATION ISSUES DE LA RECONCILIATION DE DONNEES POUR UNE VALEUR MESUREE DE DEBIT GAZEUX.	90
FIGURE 18. ETAPES D'UN ALGORITHME DE RECONCILIATION DE DONNEES.	92
FIGURE 19. USAGES DES VALEURS RECONCILIEES POUR L'AMELIORATION DE LA CONCEPTION DU PROCEDE.	94
FIGURE 20. USAGES DES VALEURS RECONCILIEES POUR L'EXPLOITATION ET LE SUIVI DE PERFORMANCE DU PROCEDE.	94
FIGURE 21. COMPARAISON ENTRE LA VALEUR RECONCILIEE DU TEI, SA VALEUR CALCULEE A PARTIR DES MESURES BRUTES, LA VALEUR GARANTIE ET LA VALEUR ATTENDUE.	98
FIGURE 22. SCHEMA SIMPLIFIE D'UNE ONDE DE COMBUSTION MONODIMENSIONNELLE (DEFLAGRATION OU DETONATION).	105
FIGURE 23. EVOLUTION DE LA VITESSE FONDAMENTALE EN FONCTION DE LA RICHESSE DU MELANGE : DEFINITION DES LIMITES INFERIEURE ET SUPERIEURE D'INFLAMMABILITE.	106
FIGURE 24. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DE LA PRESSION SUR LES LIMITES INFERIEURE ET SUPERIEURE D'INFLAMMABILITE D'UN COMBUSTIBLE DANS L'AIR.	107
FIGURE 25. LOCALISATION DES ZONES D'INFLAMMATION D'UN COMBUSTIBLE VAPEUR DANS L'AIR A PRESSION CONSTANTE DANS UN DIAGRAMME FRACTION MOLAIRE – TEMPERATURE.	108
FIGURE 26. DIFFERENCE ENTRE LES LIMITES D'INFLAMMABILITE ET LES LIMITES D'ALLUMAGE.	109
FIGURE 27. DIAGRAMME ISOCHORE D'AUTO-INFLAMMATION DES MELANGES HYDROCARBURE(S)/OXYGENE/AZOTE.	113
FIGURE 28. INFLUENCE DE LA DIRECTION DE PROPAGATION : A) PROPAGATION ASCENDANTE – B) PROPAGATION DESCENDANTE.	118
FIGURE 29. EVOLUTION DU RAPPORT P_r/P_i POUR DES MELANGES N-BUTANE/AIR AU VOISINAGE DE LA LIMITE SUPERIEURE A PRESSION ATMOSPHERIQUE ET 20°C DANS UNE ENCEINTE SPHERIQUE.	120
FIGURE 30. EVOLUTION DU RAPPORT P_r/P_i POUR DES MELANGES N-BUTANE/AIR AU VOISINAGE DE LA LIMITE SUPERIEURE, COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS DANS UNE SPHERE ET DANS UN CYLINDRE.	121

FIGURE 31. EVOLUTION DU RAPPORT $(P_f - P_i)/P_i$ POUR DES MELANGES $C_2H_4/Ar/N_2/O_2$ A UNE TEMPERATURE INITIALE DE 240°C ET UNE PRESSION INITIALE DE 1 ET 2 MPA AU VOISINAGE DE LA LIMITE SUPERIEURE. POSITION DU CRITERE D'INFLAMMATION CORRESPONDANT UNE ELEVATION DE PRESSION DE 7% DE LA PRESSION INITIALE.	124
FIGURE 32. VITESSE FONDAMENTALE ET ENERGIE MINIMALE D'IGNITION DE MELANGES METHANE/AIR A PRESSION ATMOSPHERIQUE ET 20°C.	125
FIGURE 33. DIAGRAMME REPRESENTANT DES ETATS STATIONNAIRES MULTIPLES LORS D'UNE INFLAMMATION SPONTANEE.	131
FIGURE 34. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE INITIALE SUR LA LIMITE SUPERIEURE D'INFLAMMABILITE AU VOISINAGE DE LA TEMPERATURE D'AUTO-INFLAMMATION.	134
FIGURE 35. DIAGRAMME ISOTHERME REPRESENTANT L'EVOLUTION DES LIMITES D'INFLAMMABILITE EN FONCTION DE LA PRESSION ET LA ZONE D'APPARITION DES FLAMMES FROIDES POUR UN COMBUSTIBLE DANS L'AIR.	135
FIGURE 36. INFLUENCE DE LA TENEUR EN OXYGENE SUR LES CONDITIONS D'INFLAMMABILITE D'UN MELANGE COMBUSTIBLE/OXYGENE/INERTE.....	140

Table des Tableaux

TABLEAU 1 – FONCTIONNALITES DU MODELE DE REACTEUR A LIT FLUIDISE DEVELOPPE.....	19
TABLEAU 2 – TABLEAU DE BORD DE VALEURS RECONCILIEES DES PRINCIPALES VARIABLES OPERATOIRES ET INDICATEURS DE PERFORMANCE D'UNE USINE DE PRODUCTION D'HYDROGENE ET DE MONOXYDE DE CARBONE.....	25
TABLEAU 3 – RECONCILIATION DE DONNEES VS SIMULATION DE PROCEDE.....	80
TABLEAU 4 – COMPARAISON DES METHODES DE LAGRANGE ET SQP-IP.....	88
TABLEAU 5 – COMPARAISON DE LA VALEUR DU TEI ET DE SON ECART-TYPE SELON LA METHODE DE CALCUL.....	97
TABLEAU 6 – INDICES D'EXPLOSIVITE CARACTERISANT L'APTITUDE A L'EXPLOSION.....	102
TABLEAU 7 – INDICES D'EXPLOSIVITE CARACTERISANT LA SEVERITE D'UNE EXPLOSION.....	102
TABLEAU 8 – DIFFERENCES QUALITATIVES ENTRE LA DEFLAGRATION ET LA DETONATION DANS LES MELANGES GAZEUX.....	105
TABLEAU 9 – CARACTERISTIQUES DES EXPLOSIONS FROIDES ET DES EXPLOSIONS NORMALES.....	115
TABLEAU 10 – PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES METHODES NORMALISEES.....	116
TABLEAU 11 – INFLUENCE D'ADDITIFS SUR LES CONDITIONS D'INFLAMMATION SPONTANEE.....	135
TABLEAU 12 – INFLUENCE DES PARAMETRES OPERATOIRES SUR LES INDICES D'EXPLOSIVITE CARACTERISANT L'APTITUDE A L'EXPLOSION D'UN SYSTEME.....	139
TABLEAU 13 – INFLUENCE DES PARAMETRES OPERATOIRES SUR LES INDICES D'EXPLOSIVITE CARACTERISANT LA SEVERITE D'UNE EXPLOSION.....	140

Remerciements

Soutenir une Habilitation à Diriger les recherches constitue une étape importante dans ma carrière scientifique commencée il y a près de trente-cinq ans, carrière dont les racines sont en vérité plus anciennes encore, j'ai une pensée particulière pour le professeur de Physique et Chimie qui m'a fait découvrir ces disciplines au lycée de Mirepoix en Ariège durant les trois années de la classe de seconde à celle de terminale, il m'a donné le goût de l'étude et fait naître la passion de comprendre les phénomènes physico-chimiques. L'Université de Lorraine, et en particulier l'amphithéâtre DONZELOT, était le lieu naturel pour la présentation de ces travaux de recherche. J'ai en effet obtenu le diplôme d'ingénieur ENSIC en 1985, et j'ai par conséquent connu l'ancien amphithéâtre DONZELOT situé rue DEGLIN. Ainsi, j'ai eu la chance d'y recevoir directement l'enseignement de formidables professeurs dont certains étaient parmi les fondateurs du génie de la réaction chimique et de la science des bilans énergétiques : Pierre LE GOFF, Jacques VILLERMAUX, Michel NICLAUSE, Jack BASTICK, Jacques DELLACHERIE et Gérard SCACCHI. Tous perpétuaient l'élan initié, d'une part, par Pierre DONZELOT, qui œuvra notamment pour l'émergence du génie chimique à Nancy, et, d'autre part, par Maurice LETORT, un des promoteurs de la cinétique chimique en France qui orienta les pratiques de recherche et d'enseignement dans la direction du génie chimique, discipline qu'il lia très rapidement avec l'industrie.

Je remercie les membres du jury qui ont chacun, à des titres différents, marqué mon parcours de recherche et qui m'ont fait le plaisir d'accepter de participer à son évaluation. Avec tous les professeurs, directeurs de recherche, maîtres de conférence, post-doctorants et doctorants que j'ai côtoyés, ils mettent en lumière la citation de SAINT-EXUPÉRY : « La grandeur d'un métier est peut-être avant tout, d'unir les hommes : il n'est qu'un luxe véritable, et c'est celui des relations humaines ».

Ma première gratitude va vers le Professeur Jean-Noël JAUBERT, responsable de l'équipe Thermodynamique et Énergie du LRGP, qui a accepté d'être le parrain de cette HDR et qui a notamment pris en charge l'organisation de cette soutenance. Jean-Noël, un grand merci pour avoir été le promoteur de ce projet auprès des instances de l'Université de Lorraine, pour ta disponibilité, pour les conseils prodigués lors de la préparation de la soutenance et pour ta continuité dans l'accompagnement de mon parcours académique après avoir été rapporteur dans mon jury de thèse. Je te suis très reconnaissant de m'avoir accordé ta confiance, sachant qu'elle est sous-tendue par une exigence d'intégrité tant au niveau scientifique qu'au niveau humain.

A Jean-Noël, j'associe naturellement Romain PRIVAT, maître de conférence dans l'équipe Thermodynamique et Énergie du LRGP. Son enthousiasme, sa passion pour l'histoire de la thermodynamique, son ouverture d'esprit, son souci de la perfection et la pertinence de ses remarques ont fertilisé nos échanges, qu'il en soit grandement remercié.

Je suis très honoré que Diane THOMAS, Professeure à l'Université de Mons, ait consenti à participer à ce jury en tant que rapporteur. Diane, merci de m'avoir fait confiance en m'invitant à être examinateur dans des jurys de thèse. Je ne doute pas que ta grande connaissance des procédés d'absorption avec réaction chimique et ta pétillance nous conduisent à nouveau à travailler ensemble et notamment au développement de modèles de transfert intégrant un modèle de film.

Je sais gré chaleureusement à Marie DEBACQ, maître de conférence au laboratoire SayFood - Paris-Saclay Food and Bioproduct Engineering Research Unit d'AgroParisTech, d'avoir accepté de prendre part à ce jury comme rapporteur. Marie, nous avons conjointement conduit la destinée du Groupe Thématique Ingénierie Avancée des Procédés de la SFGP ; derrière ta discrétion, se cachent des compétences multiples et une efficacité organisationnelle redoutable. Tes méthodes originales de pédagogie numérique m'ont fait appréhender une nouvelle façon d'enseigner.

Que Vincent GERBAUD, Directeur de Recherche au LGC, trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour avoir accepté d'examiner ce travail en tant que rapporteur. Sa méthode d'analyse des problèmes à grande échelle avec une approche holistique en les considérant comme des systèmes ouverts avec des exigences techniques au sein de questions socio-économiques m'a stupéfié et ne peut être qu'inspirante. Elle confirme mon opinion sur la richesse des échanges interdisciplinaires.

Quant au Professeur Pierre CÉZAC, il sait toute l'estime que je lui porte. Nous avons tout de suite été en phase quant à la façon d'approcher les questions scientifiques. Il m'a immédiatement encouragé lorsque je lui ai parlé de mon projet d'HDR. Pierre, l'attention presque paternaliste que tu portes à tes doctorants, ton écoute, ton aptitude à bien percevoir les besoins de l'autre et à communiquer adéquatement avec lui tout en faisant preuve d'ouverture, de flexibilité et d'adaptation sont des qualités inestimables. Quel plaisir pour moi de venir à Pau travailler avec ton équipe, notre attachement commun pour les Pyrénées d'Est en Ouest contribue également à cela.

Mon parcours professionnel récent au Campus Innovation Paris s'est fait sous la direction de Régis RÉAU, Directeur Scientifique R&D Air Liquide, qui a fait une grande partie de sa carrière au CNRS avant de rejoindre le Groupe Air Liquide. Qu'il soit remercié, et à travers lui la société qui m'emploie depuis presque 33 ans, d'avoir encouragé et plus que soutenu cette démarche de reconnaissance académique.

Enfin, je remercie mes proches, Anne, Philippine et Jules, d'avoir supporté les longues soirées de rédaction et j'ai une pensée spéciale pour ma maman Edith, titulaire d'une licence de chimie obtenue à la Sorbonne en 1956, qui n'a malheureusement pas pu se déplacer pour assister à la soutenance.

1 Curriculum Vitae

Etat civil

ARPENTINIER Philippe
Né le 24 octobre 1963 à Besançon (25)
Nationalité française
36 rue du Roseau
78610 Le Perray en Yvelines
Fixe : 33 1 34 84 68 18
Mobile : 33 6 29 74 90 71
Marié, deux enfants



Fonction

Expert Senior International Air Liquide : thermodynamique et génie des procédés
Membre de la Direction Scientifique Air Liquide R&D, conseiller scientifique

Formation

Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, option énergétique, Nancy, 1985.

Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs, option raffinage et pétrochimie, Rueil-Malmaison, 1986.

De Septembre 1986 à Août 1987. Institut Français du Pétrole – IFP Training : élaboration et animation de stages de formation à l'étude et à la conduite de colonnes de distillation par simulation.

D'Octobre 1987 à Septembre 1988. Service National au 11^{ème} Régiment de Cuirassiers, Camp de Carpiagne, Centre d'Instruction de l'Arme Blindée Cavalerie, Médaille de Bronze de la Défense Nationale.

Docteur en Génie des Procédés de l'Ecole des Mines de Paris : Inflammabilité des mélanges gazeux, aspects théoriques et application aux conditions industrielles, 2010 (1^{ère} Thèse soutenue à l'Ecole des Mines de Paris dans le cadre de la VAE).

Carrière Professionnelle au sein d'Air Liquide R&D (Innovation Campus Paris)

Postes successifs

D'octobre 1988 à septembre 1992 : Ingénieur de recherche dans le Groupe Application des Gaz en Chimie, chargé du développement de l'utilisation et de la mise en œuvre de l'oxygène et de l'azote dans l'industrie chimique et du raffinage. Développement d'une installation expérimentale de mesure de limites d'inflammabilité de mélanges gazeux.

D'octobre 1992 à février 2002 : Ingénieur de recherche dans le Groupe Modélisation, chargé du développement de modèles de simulation d'opérations unitaires de génie chimique (réacteurs catalytiques, membranes), optimisation de procédés (énergie, rendements, coûts). Nommé Ingénieur-Expert en 2000 (2^{ème} niveau dans la filière expertise Air Liquide).

De février 2002 à novembre 2005 : Ingénieur-Expert dans le Groupe Production des Gaz, en charge du développement d'utilitaires thermodynamiques pour les usines Air Liquide, de la réconciliation de données sur unités pilotes, et de l'amélioration des procédés de production d'hydrogène et de leur opération. Nommé Expert International Air Liquide en 2002 (3^{ème} niveau dans la filière expertise Air Liquide).

De décembre 2005 à décembre 2008 : Expert International dans le groupe Génération Chimique des Gaz au sein du Département Production des Gaz. Responsable des activités du Département liées à la thermodynamique (données expérimentales, calage de modèles, équilibre thermochimique) et de l'amélioration des procédés de production d'hydrogène par vaporeformage de gaz naturel et de leur opération (simulation et réconciliation de données sur unités industrielles).

Depuis janvier 2009 : membre de la Direction Scientifique R&D, responsable des activités R&D liées à la thermodynamique (équilibre de phases solide/liquide/vapeur), à la simulation de procédés et à la réconciliation de données, responsable des contrats et développements avec les fournisseurs d'outils CAPE (Computer-Aided-Process-Engineering) utilisés en R&D (Belsim, Prosim, ChemKin). Nommé Expert Senior International Air Liquide en 2009 (4^{ème} niveau dans la filière expertise Air Liquide). Contribution au projet de mise en œuvre d'un pilote de démonstration de récupération et purification de CO₂ sur des fumées d'oxycombustion d'une centrale à charbon. Responsable de partenariats académiques.

Thématiques de recherche

Génie de la réaction chimique
Thermodynamique des équilibres entre phases
Traitement et réconciliation de données mesurées
Inflammabilité des mélanges gazeux

Rédaction de plus de 80 rapports et notes techniques internes R&D Air Liquide.
Relecteur et valideur de rapports et notes techniques R&D et autres entités Air Liquide.

Coordination technique et scientifique de partenariats industriels

Tioxide/ICI (1990 – 1992) : Etude de l'augmentation de la conversion du soufre d'une unité de production d'acide sulfurique à simple absorption par injection d'oxygène.

Ineris (1990 – 1991) : Détermination expérimentale de limites supérieures d'inflammabilité de mélanges éthylène/acide chlorhydrique dans un mélange comburant oxygène/azote.

Elf-Atochem (1993 – 1998) : Conversion à l'oxygène d'une unité d'oxychloration d'éthylène produisant du 1,2 dichloroéthane initialement conçue pour fonctionner à l'air.

Centre National d'Etudes Spatiales (CNES, Toulouse) : Etude théorique de la formation d'hydrogène et de monoxyde de carbone au cours du refroidissement à l'eau d'un étage à poudre après un tir sur le pilote de Kourou conduisant à la mise en place d'analyseurs sur l'installation (2001).

Conception, dimensionnement et installation d'injecteurs d'oxygène dans une canalisation d'air sur plusieurs sites industriels de chimistes et raffineurs (1990 – 1998).

Conception, dimensionnement et mise en œuvre d'installations de refroidissement accéléré de réacteurs catalytiques industriels à l'azote froid pour l'industrie du raffinage (1992 – 2000).

Coordination scientifique de contrats de recherche académique

Université de Paris X, Laboratoire d'énergétique et de combustion (Professeur Pascal Bauer)

Développement d'une installation expérimentale de mesure de limites d'inflammabilité de mélanges gazeux dans les conditions industrielles (1991 – 1992).

Université de Liège (Belgique), Laboratoire d'analyse et de synthèse des systèmes chimiques (Professeurs Boris Kalitventzeff et Georges Heyen)

- 1) Développement d'un procédé de production d'acide sulfurique utilisant l'oxygène impur comme agent oxydant (1996 – 1998).
- 2) Etude de faisabilité d'un procédé de purification cryogénique du dioxyde de carbone sans cycle externe de réfrigération (cycle de réfrigération au CO₂ intégré à l'unité) (2003).

Université de Bologne (Italie), Chemical Engineering Department (Professeurs Fabrizio Cavani, Ferruccio Trifiro et Angelo Vaccari)

- 1) Etude générique de l'intérêt de l'utilisation de l'oxygène en remplacement de l'air dans les procédés d'oxydation catalytique (1991 – 1996).
- 2) Test d'un catalyseur à l'oxyde de vanadium auto-adaptatif pour la transformation à l'oxygène des alcanes légers en CO_x/H₂ par des réactions combinées d'oxydations partielles et du gaz à l'eau (2004 – 2005).
- 3) Formulation, préparation et tests de catalyseurs d'oxydation partielle de méthane en vue de produire du gaz de synthèse (2001 – 2006).

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Laboratory of Industrial Energy Systems (Professeur François Maréchal)

- 1) Optimisation de la gestion de la production/consommation d'hydrogène sur un site industriel (2002 – 2003).
- 2) Analyse énergétique de la production d'hydrogène par vaporeformage (2008 – 2009).

Université de Gand (Belgique), Laboratorium voor Petrochemische Techniek (Professeur Guy Marin)

Simulation d'un tube catalytique de vaporeformage de méthane avec un modèle de réacteur catalytique hétérogène gaz/solide à lit fixe monodimensionnel prenant en compte la limitation diffusionnelle interne et le transfert thermique avec le four produisant la chaleur nécessaire à la réaction (2003).

Université de Mons, Faculté Polytechnique, Département de Génie des Procédés Chimiques (Professeure Diane Thomas)

Epuration de CO₂ issu d'unités d'oxycombustion, utilisation de solutions oxydo-acides absorbantes pour la désulfuration et la dénitrification simultanées (2008 – 2013).

Université de Pau et des Pays de l'Adour, Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés (Professeur Pierre Cézac)

Caractérisation thermochimique expérimentale du système CO₂-NO_x-O₂-H₂O sous pression en vue de la quantification de l'abattement des NO_x lors des étapes de condensation d'un procédé de captage du dioxyde de carbone issu de fumées d'oxycombustion (2009 – 2019).

Ecole Nationale Supérieure des Techniques Avancées, Unité Chimie des Procédés, Génie des Procédés (Professeur Didier Dalmazzone)

Application de la cristallisation d'hydrates à la séparation du méthane et du dioxyde de carbone contenus dans du biogaz (2013 – 2016).

Ecole des Mines de Paris, Laboratoire des Equilibres entre Phases puis Centre de Thermodynamique des Procédés (Professeurs Dominique Richon et Christophe Coquelet)

Plus de vingt études expérimentales d'équilibres de phases liquide/vapeur, solide/liquide, solide/liquide/vapeur, liquide/liquide, solide/vapeur de systèmes d'intérêt industriel dans des conditions cryogéniques (2004 – 2021).

Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, Nancy, Laboratoire Réactions et Génie des Procédés UMR7274 (Professeur Jean-Noël Jaubert)

- 1) Ajout de groupements fonctionnels (CO, Ar, He, Ne, groupements alcynes) à l'équation d'état « Predictive Peng-Robinson 78 » (2013 – 2019).
- 2) Modélisation thermodynamique des mélanges des constituants principaux de l'air (N₂, O₂ et Ar) : comparaison et analyse des performances des modèles disponibles (2016 – 2018).
- 3) Etude de la cinétique de conversion d'ortho-hydrogène en para-hydrogène sur un catalyseur solide à base d'oxyde et d'hydroxyde de fer (2018 – 2019).
- 4) Etude de fluides réactifs de travail pour cycles thermodynamiques produisant de la force motrice, du froid ou permettant la revalorisation de la chaleur (2018 – 2021).

Coordination scientifique de contrats de développement de modèles d'opérations unitaires avec des fournisseurs de simulateurs de procédés en régime stationnaire

ProSim SA : environnement de simulation de Simulis Thermodynamics et ProSim Plus

- 1) Implémentation d'une méthode de génération automatique d'une enveloppe de phase liquide/vapeur de mélanges multi-composants de composition donnée à partir d'une équation d'état cubique (2002).
- 2) Développement d'un modèle de simulation pseudo-instationnaire du soutirage de liquide d'un mélange stocké dans une bouteille équipée d'un tube plongeur dans laquelle le mélange est à l'équilibre liquide/vapeur ; trois type de bouteilles sont considérés : bouteilles standards, bouteilles pressurisées initialement par un gaz inerte, bouteilles pressurisées avec ajout de gaz inerte en cours d'utilisation afin de garder la pression constante (2003 – 2004).
- 3) Développement d'une méthode de régression des paramètres d'interaction binaire des équations d'état de Peng-Robinson et de Soave-Redlich-Kwong à partir de données expérimentales d'enveloppe de phases liquide/vapeur d'un mélange binaire de composition donnée (2003 – 2004).

Belsim Engineering : environnement de simulation Belsim-Simu

- 1) Développement d'un modèle de simulation d'un séparateur membranaire à contre-courant monodimensionnel (1993).

- 2) Développement d'un modèle monodimensionnel de réacteur catalytique multitubulaire gaz-solide à lit fixe pseudo-homogène à écoulement piston avec prise en compte de l'échange de chaleur avec un fluide caloporteur coté calandre (1996).
- 3) Développement d'un modèle de simulation d'un séparateur membranaire à piston croisé pour la représentation du fonctionnement d'un module membranaire à fibres creuses de type spiralé (2000).
- 4) Développement d'un modèle de réacteur catalytique gaz-solide à lit fluidisé monodimensionnel dit à deux phases (phase dense contenant le catalyseur et phase gazeuse homogène pour les bulles ou les slugs selon le régime de fluidisation) avec prise en compte de réactions chimiques hétérogènes dans la phase dense et de réactions chimiques homogènes dans la phase gazeuse, l'écoulement dans chacune des phases pouvant être soit piston soit parfaitement agité ; les modes de fonctionnement adiabatique et échange de chaleur avec un fluide caloporteur à la paroi du réacteur ou à travers des tubes verticaux immergés dans le lit sont envisagés (2001).

2 Bilan des activités de recherche

Cette section résume trente-deux ans de recherches et développements effectués dans le domaine des gaz industriels au sein du groupe Air Liquide. Au cours de ces années, j'ai eu la chance de travailler sur des sujets toujours passionnants, parfois délicats, essentiellement liés au génie de la réaction chimique, à la thermodynamique des équilibres de phases, à la simulation de procédés, à l'inflammation des mélanges gazeux et au traitement et à la réconciliation de données mesurées sur des unités pilotes ou des sites industriels. Les travaux que je présente ici ont été réalisés dans quatre équipes différentes du Centre de Recherche Claude-Delorme devenu aujourd'hui Innovation Campus Paris et situé à Jouy-en-Josas. Il me paraît indispensable de souligner que les travaux présentés et les résultats obtenus sont le fruit non pas uniquement de mon travail personnel mais celui d'un travail d'équipe rassemblant techniciens et ingénieurs. Par conséquent, je n'ai retenu que les travaux pour lesquels ma contribution était majeure, ceux que j'ai considérés comme étant les plus formateurs dans mon parcours sont illustrés de façon plus détaillée que les autres.

2.1 Octobre 1988 – Septembre 1992

Tout d'abord, j'ai passé quatre années dans le Groupe « Application des Gaz en Chimie et Raffinage », dont l'objectif était de trouver de nouvelles applications ou d'améliorer les applications existantes de l'oxygène et de l'azote dans l'industrie chimique, pétrochimique et du raffinage pétrolier. Ce premier poste m'a permis de commencer à travailler sur des axes de recherche que j'ai approfondis durant la suite de ma carrière : la simulation de procédés et plus particulièrement la simulation de réacteurs d'oxydation catalytiques gaz-solide, les conditions d'inflammation des mélanges gazeux, et la réconciliation de données mesurées sur un site industriel. C'est à cette époque, dans le but de pouvoir simuler les procédés des clients chimistes et raffineurs d'Air Liquide, qu'il m'a été demandé d'acquérir un logiciel commercial de simulation de procédés en régime stationnaire, une première pour la R&D. La principale application de l'oxygène dans le domaine cité est son utilisation comme réactif dans les procédés d'oxydation, soit sous forme d'air enrichi en oxygène soit en remplacement de l'air atmosphérique initialement utilisé. En effet, l'utilisation de l'oxygène pur ou de l'air fortement enrichi en oxygène comme réactif dans les grands procédés de fabrication d'intermédiaires de l'industrie chimique s'est fortement développée tant pour des raisons environnementales que de productivité.

C'est la raison pour laquelle, concomitamment aux études procédés visant à évaluer l'intérêt de l'utilisation de l'oxygène en remplacement de l'air dans les procédés d'oxydation catalytiques, j'ai été amené à travailler sur les risques inhérents à l'utilisation d'oxygène dans les procédés chimiques et en particulier à concevoir et exploiter une installation expérimentale permettant de mesurer les limites d'inflammabilité de mélanges gazeux dans les conditions d'exploitation industrielles, c'est dire sous pression et pour une température pouvant varier de l'ambiante jusqu'à 400°C. La figure 1 présente cette installation qui a été opérationnelle de 1991 à 2010.

Un exemple de résultats obtenus lors d'une étude réalisée avec ce montage expérimental est exposé figure 2.



Figure 1. L'installation expérimentale de mesure de limites d'inflammabilité de mélanges gazeux développée au CRCD.

La figure 2.a illustre l'évolution de l'augmentation de pression relative mesurée pour les mélanges n-butane/air à température ambiante et pression atmosphérique sur tout l'intervalle de composition de ces mélanges. A partir de ce diagramme et du critère d'inflammation (matérialisé en rouge, il correspond à une augmentation relative de pression de 7%), il est possible de déduire les limites d'inflammabilité du n-butane dans l'air.

En répétant cette opération pour des mélanges n-butane/oxygène/azote de différents rapports oxygène/azote, il a été possible de tracer, sur la figure 2.b, le diagramme d'inflammabilité du n-butane dans les mélanges oxygène/azote à température ambiante et pression atmosphérique.

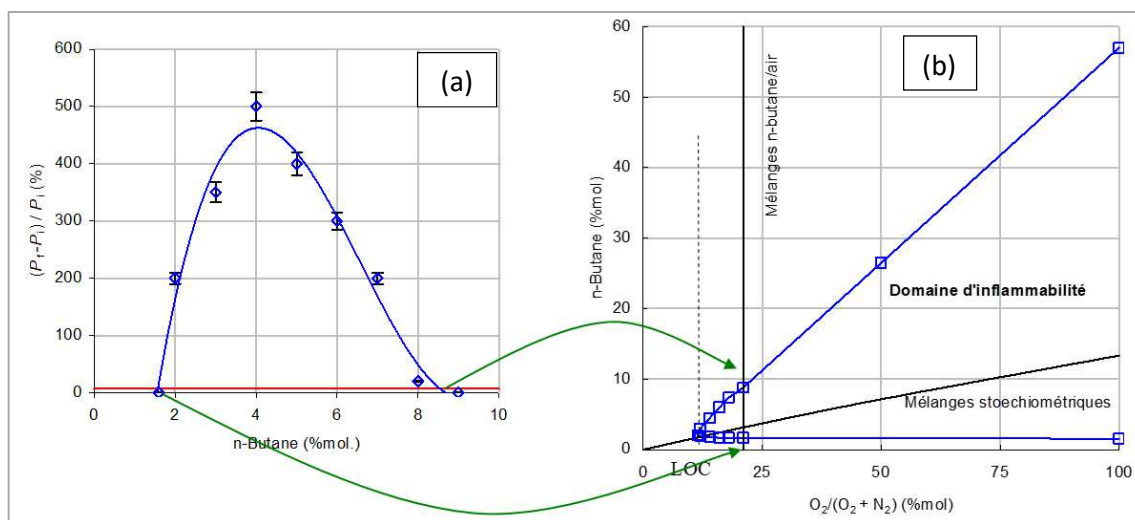


Figure 2. Détermination du domaine d'inflammabilité du n-butane dans les mélanges oxygène/azote dans les conditions initiales ambiantes à partir de valeurs d'augmentation de pression mesurées sur l'installation expérimentale du CRCD.

Une autre réalisation importante de cette période a été la démonstration, par simulation puis lors d'essais industriels, de l'intérêt de l'enrichissement à l'oxygène de l'étape d'oxydation catalytique du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre d'une unité d'acide sulfurique ; en effet, il permet que la conversion du soufre dans le procédé fonctionnant avec l'oxygène mais avec seulement une seule tour d'absorption du trioxyde de soufre soit égale à celle obtenue en utilisant l'air avec deux tours d'absorption. En fait, il existe deux principales catégories de procédé de contact : les procédés dits « à simple absorption », ils sont constitués de quatre lits catalytiques successifs avec refroidissement intermédiaire puis le trioxyde de soufre formé est absorbé dans une solution d'acide sulfurique ; les procédés dits « à double absorption » dans lesquels une colonne d'absorption intermédiaire de trioxyde de soufre est implantée

entre deux étapes de conversion, généralement après le troisième lit de catalyseur (voir figure 3a). Avec un procédé à simple absorption, la conversion maximale atteignable est de l'ordre de 98 % (elle dépend de la composition du gaz d'alimentation) ; par contre, un procédé à double absorption permet, compte tenu du déplacement de l'équilibre vers la formation de trioxyde de soufre pour le lit catalytique situé en aval de la colonne d'absorption intermédiaire, d'atteindre plus de 99.5 % de conversion.

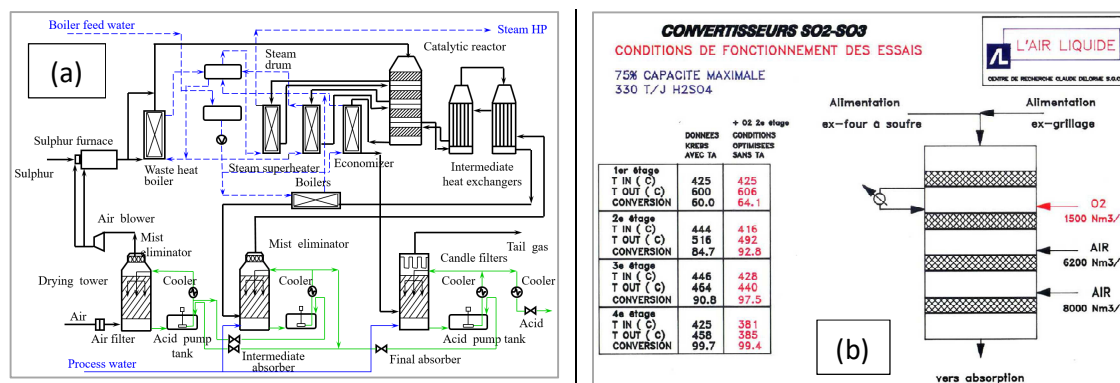


Figure 3. a) Schéma de procédé d'une unité à double absorption – b) Comparaison des conditions de fonctionnement des lits catalytiques avec une tour d'absorption intermédiaire et sans mais en injectant de l'oxygène au deuxième étage.

Des essais mis en œuvre à l'échelle industrielle chez un client d'Air Liquide ont permis non seulement de caler puis de valider le modèle cinétique retenu mais aussi de confirmer le principe d'optimisation des températures d'alimentation des lits catalytiques dans le but de maximiser la conversion de dioxyde en trioxyde de soufre. En effet, il nous a paru essentiel d'optimiser le fonctionnement des convertisseurs à l'oxygène en ajustant les températures de refroidissement inter-étage afin de minimiser la quantité d'anhydride sulfureux non convertie. Pour cela, il est nécessaire que la capacité de refroidissement de l'unité soit surdimensionnée pour pouvoir atteindre la température optimisée avec oxygène qui est toujours inférieure à la température de marche nominale sans oxygène comme indiqué sur la figure 3b qui compare les performances simulées avec une tour d'absorption intermédiaire avec celles obtenues sans cette colonne mais en injectant de l'oxygène au deuxième étage de conversion.

Quant à l'azote, ses principales applications dans ce domaine sont l'inertage et la purge d'installations ou de réservoirs de stockage. Pour cela, un logiciel a été développé afin de simuler les performances des différents procédés de purge (dilution, effet piston, cycles de compression/détente) en s'appuyant sur des résultats obtenus par CFD (Computational Fluid Dynamics). Ce logiciel a ensuite été diffusé aux équipes des différentes filiales en charge de ces applications dans une dizaine de pays. Il a depuis été intégré dans une plateforme regroupant d'autres applications et est toujours utilisé par les équipes de développement.

Ainsi, ce poste comportait deux facettes, l'une théorique de simulation et l'autre très appliquée puisque la finalité était de déboucher sur une première démonstration à l'échelle industrielle. J'ai retiré de cette période une double prise de conscience : la nécessité de réconcilier les données mesurées sur un site industriel afin de boucler les bilans matière et énergie, la carence en valeurs expérimentales tant au niveau des propriétés thermodynamiques de certains mélanges binaires qu'au niveau des paramètres cinétiques associés à une réaction chimique et à sa mise en œuvre. Enfin, même si cela peut paraître

évident, j'ai compris l'influence du protocole opératoire sur la qualité des résultats mesurés tant au niveau de l'interprétation que de la précision obtenue.

2.2 Septembre 1992 – Février 2002

Mon passage dans la deuxième équipe, le Groupe « Modélisation », a duré plus de neuf années, il m'a permis d'approfondir mes connaissances des méthodes, outils et logiciels pour l'ingénierie des procédés puis de caractériser les besoins en matière d'interopérabilité entre ces outils. Ce changement d'affectation était en réalité une continuation de mes précédentes activités orientées sur le développement de modèles de simulation. Cette période m'a permis de satisfaire mon désir d'approfondissement de la compréhension des phénomènes physico-chimiques afin de développer des modèles plus rigoureux tout en restant en adéquation avec les objectifs industriels des études considérées. Ainsi, j'ai pu contribuer au développement de modèles d'opérations unitaires en régime stationnaire dans un environnement commercial de simulation de procédés en établissant le cahier de spécifications listant l'ensemble des hypothèses et équations puis en validant les modèles développés sur des cas concrets. Quelques exemples sont présentés brièvement ci-dessous.

Le premier exemple concerne le développement d'un modèle de réacteur catalytique gaz/solide pseudo-homogène monodimensionnel multitubulaire avec échange de chaleur coté calandre par un fluide caloporteur. Ce modèle a, entre autres, été utilisé pour simuler la section réactionnelle d'une unité de production d'oxyde d'éthylène, et, en particulier, étudier l'impact de la pureté de l'oxygène sur les performances du procédé et notamment sur les pertes en éthylène dans la purge située sur la boucle de recyclage des réactifs non convertis. En effet, pour atteindre une sélectivité élevée, il est nécessaire de travailler à faible conversion par passe d'où l'intérêt d'utiliser l'oxygène pur (sans azote) afin de pouvoir recycler au maximum l'éthylène non converti. Le facteur limitant la valeur du débit de purge est alors la fraction molaire en argon, ce dernier étant l'impureté principale de l'oxygène pur obtenu par distillation cryogénique.

Un exemple est donné figure 4. Il s'agit d'un réacteur industriel de 10 000 tubes (longueur 12 m, diamètre intérieur 24.3 mm, extérieur 31.75 mm), disposition en pas carré, entraxe 58.8 mm). La calandre a un diamètre de 6.63 m. Le catalyseur utilisé est à base d'argent sur un support en alumine, il est constitué de grains de 4 mm de diamètre. Sa densité apparente est de 850 kg/m³. Le schéma réactionnel retenu, compte tenu du catalyseur et des conditions opératoires (large excès d'éthylène par rapport à la stœchiométrie), comporte la réaction d'époxydation de l'éthylène et la réaction d'oxydation complète de l'éthylène. La réaction d'oxydation complète de l'oxyde d'éthylène formé est négligée dans ces conditions opératoires. Une cinétique apparente en pression partielle d'ordre 1 par rapport à l'oxygène, validée dans ces conditions opératoires, a été utilisée pour modéliser les deux réactions. Le réacteur est refroidi en échange co-courant avec de l'eau à 35 bar légèrement sous-refroidie qui va, par ébullition, évacuer la chaleur de réaction. La figure 4 met en lumière le comportement thermique du réacteur quand le débit d'eau est insuffisant. L'accroissement du coefficient de transfert lorsque l'eau se met à bouillir limite la température du point chaud dans le réacteur mais une surchauffe se produit près de la sortie du réacteur, alors que la réaction redémarre violemment par manque de refroidissement, lorsque le transfert de chaleur est effectué par de la vapeur surchauffée.

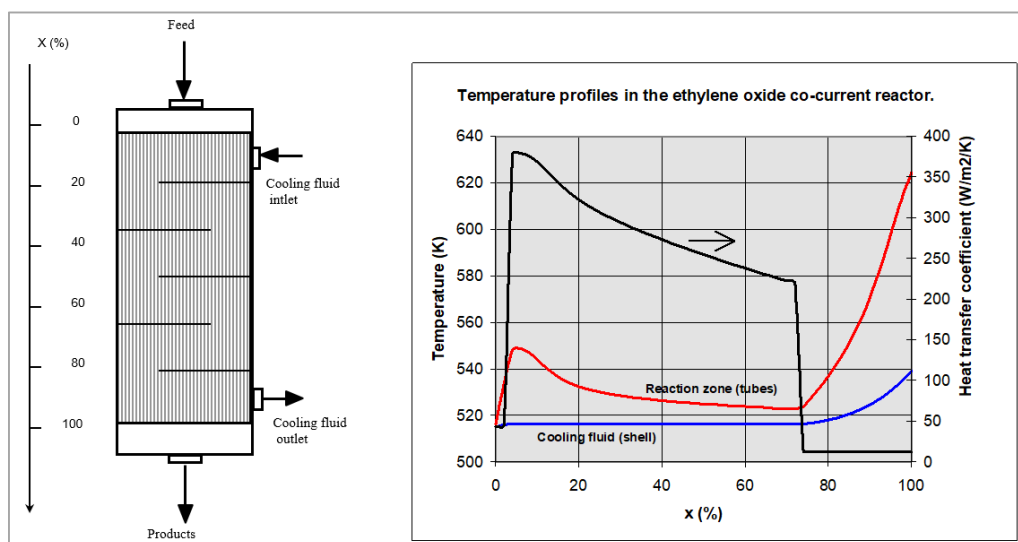


Figure 4. Evolution longitudinale de la température dans un réacteur d'oxydation de l'éthylène dont le débit de fluide de refroidissement est insuffisant.

Le deuxième exemple de développement est relatif à un modèle de réacteur catalytique gaz-solide à lit fluidisé monodimensionnel, modèle dit à deux « phases » tenant compte des régimes de fluidisation (régime de bulles et régime de slugs), pouvant fonctionner de façon adiabatique ou avec refroidissement par des tubes horizontaux ou verticaux immergés dans le lit dans lesquels circule un fluide caloporteur. Ce modèle a été utilisé pour estimer les avantages et inconvénients de l'utilisation d'oxygène en remplacement de l'air comme agent oxydant lors de la synthèse de 1,2 dichloroéthane à partir d'éthylène et d'acide chlorhydrique. L'objectif principal était de pouvoir reproduire le comportement réel d'un tel réacteur industriel, et notamment, d'estimer la contribution des réactions en phase homogène à la dégradation de la sélectivité en produit recherché.

En effet, les réacteurs à lit fluidisé étant généralement opérés en régime de bulles ou de slugs (et non en régime de fluidisation homogène) dans de nombreuses applications industrielles, il est possible d'être dans le domaine d'inflammabilité dans les « phases » bulles ou slugs alors que, dans la « phase » dense, les particules de catalyseur exercent une action efficace d'inhibition chimique et à un degré moindre d'inhibition thermique (compte tenu de la différence de valeur de capacité calorifique entre le gaz et le catalyseur solide). En effet, la présence d'un solide finement divisé dans le front de flamme augmente la probabilité de recombinaison hétérogène des radicaux ; les réactions de terminaison hétérogènes étant favorisées, cela contribue à diminuer la vitesse fondamentale de la flamme donc à rétrécir le domaine d'inflammabilité d'un mélange combustible/comburant donné. L'efficacité de l'inhibition dépend de la nature même de la surface des particules solides, de leur forme et de leur porosité, cette dernière permettant de déterminer la surface réelle par rapport à la surface apparente. La concentration en particules de catalyseur dans la « phase » dense est généralement supérieure à la valeur limite assurant une inhibition totale du phénomène de combustion. Ainsi, en cas d'inflammation dans une bulle ou dans un slug, les augmentations de pression et de température générées par la propagation de la flamme seront rapidement amorties par la « phase » dense minimisant alors les conséquences d'un tel événement. La contrepartie, en revanche, sera une diminution de la sélectivité en produit recherché puisqu'une fraction du débit partiel d'hydrocarbure aura été consommée par la réaction de

combustion. Cependant, il n'est pas nécessaire d'atteindre les conditions favorables à la propagation d'une flamme dans une bulle ou dans un slug pour détériorer la sélectivité ; en effet, des réactions d'oxydation d'hydrocarbures en phase homogène sont possibles dans les bulles ou dans les slugs, la nature des produits formés est fonction de la température. En dessous de 250°C, la vitesse de ces réactions est quasiment nulle alors qu'au-delà de cette température et pour des valeurs de pression variant de la pression atmosphérique à quelques bars, après une période d'induction, la conversion de l'hydrocarbure augmente. Entre 250 et 300°C, selon l'hydrocarbure et le niveau de pression, la vitesse de réaction diminue, c'est le domaine de coefficient négatif de température. Au-delà de ce domaine (entre 400 et 450°C), la vitesse de réaction augmente à nouveau et l'on se rapproche de la température d'auto-inflammation de l'hydrocarbure à la pression d'opération du réacteur. A basse température les produits de cette oxydation sont principalement des composés oxygénés (peroxydes organiques, alcools, aldéhydes, cétones, acides, monoxyde de carbone), dans le domaine intermédiaire de température, ce sont majoritairement des oléfines qui sont produites, plus la température augmente et plus leur masse molaire diminue. Enfin, au voisinage de la température d'auto-inflammation, les principaux produits sont les oxydes de carbone et l'eau.

C'était ambitieux de vouloir reproduire par simulation une telle concomitance de phénomènes : réactions hétérogènes en « phase » dense et réactions homogènes en « phases » bulles ou slugs. Les principales fonctionnalités du modèle sont résumées dans le tableau 1. Quelques précisions néanmoins : les « phases » bulles et slugs sont supposées ne contenir aucune particule de catalyseur ; les réactions hétérogènes n'ont lieu que dans la phase « dense », les réactions homogènes que dans la « phase » bulles ou slugs ; la répartition du gaz entre les « phases » dense et bulles/slugs est régie par la théorie de fluidisation en régime à deux « phases » ; les bulles ou slugs ont une taille unique et sont uniformément répartis dans le réacteur ; le transfert de matière entre les « phases » est calculé par des corrélations établies expérimentalement et publiées dans la littérature ; aucune limitation diffusionnelle n'est considérée.

Tableau 1 – Fonctionnalités du modèle de réacteur à lit fluidisé développé.

Type de poudre selon GELDART	Régime de fluidisation	Modèle de réacteur	Type d'écoulement		Type de réactions		Transfert de chaleur
			CSTR	Piston	Homogènes	Hétérogènes	
A ou C	Homogène	Pseudo-homogène	X	X		X	Adiabatique Paroi du réacteur
		Pseudo-homogène	X	X		X	
	B Régime de Bulles	Modèle à 2 phases - « Phase » dense - « Phase » bulle	X X	X X	 X	 X	Tubes horizontaux immergés
		Pseudo-homogène	X	X		X	
	D Régime de Slugs	Modèle à 2 phases - « Phase » dense - « Phase » slug	X X	X X	 X	 X	Tubes verticaux immergés
		Pseudo-homogène	X	X		X	

Ce modèle a été testé dans plusieurs de ces configurations et il faut bien reconnaître que son utilisation n'est pas aisée notamment lorsqu'il est intégré dans un schéma de simulation de procédé complet. Néanmoins, en utilisation autonome, il permet de quantifier les phénomènes mis en jeu à condition, bien entendu, de disposer de modèles cinétiques réalistes.

Un module membranaire à contre-courant a également été développé, il a servi à établir un recueil de données de performances des différents procédés membranaires proposés par Air Liquide mettant en œuvre des polymères à fibres creuses pour séparer l'azote de l'air.

Au cours de cette période, l'interprétation des résultats expérimentaux mesurés au Centre de Recherche ou bien chez nos partenaires industriels ou académiques m'a permis d'affiner mes connaissances tant pratiques que théoriques sur les procédés d'oxydation catalytique et sur les conditions d'inflammation des mélanges gazeux dans les conditions d'opération de ces derniers. Cela, toujours dans l'objectif d'étudier les avantages et inconvénients de l'utilisation d'oxygène en remplacement de l'air comme agent oxydant.

Ce type d'étude doit être réalisée sur la base de considérations d'ordre général telles les coûts d'investissements, les coûts opératoires et la sécurité, mais aussi vis à vis de la nécessité de se conformer à la législation existante concernant les émissions gazeuses. Si dans le passé, la décision de transformer les procédés initialement conçus pour fonctionner à l'air à l'utilisation de l'oxygène a été dictée essentiellement par des considérations économiques, telles que l'amélioration générale des performances, en termes de productivité et de sélectivité dans le produit désiré, depuis les années 1990, la décision de transformer différentes unités industrielles a été motivée par la réglementation sur les émissions de polluants. Ce remodelage (revamping) a été effectué sur des procédés tels que la synthèse de l'oxyde d'éthylène à partir d'éthylène, de 1,2 dichloroéthane à partir d'éthylène et d'acide chlorhydrique, et de formaldéhyde à partir de méthanol.

Paradoxalement, la mise en œuvre d'oxygène pur ($> 99\% \text{mol}$) en remplacement de l'air permet d'opérer les procédés d'oxydation avec une pression partielle en hydrocarbure supérieure et d'augmenter ainsi la sélectivité et le rendement en produit recherché (ordre de la réaction généralement supérieur ou égal à un par rapport à l'hydrocarbure) ; ceci est au fait que l'utilisation d'oxygène pur permet de recycler les réactifs non convertis compte tenu de la très faible teneur en composés inertes (azote, argon) de l'oxygène. Ainsi, alors que dans les cas à l'air, la fraction molaire en hydrocarbure doit, pour des raisons de sécurité, rester inférieure à la limite inférieure d'inflammabilité de l'hydrocarbure dans l'air, dans les procédés fonctionnant à l'oxygène pur, il est possible de travailler avec une fraction molaire en hydrocarbure supérieure à la limite supérieure d'inflammabilité de l'hydrocarbure dans le mélange oxygène/inertes recyclés. D'où la nécessité de bien connaître les conditions d'inflammation du mélange réactionnel dans les conditions d'opération et en particulier l'influence de la température, de la pression et l'effet inhibiteur de certains composants comme l'acide chlorhydrique.

Ce travail a débouché sur deux réalisations majeures :

- La conversion à l'oxygène d'une unité de production de 1,2 dichloroéthane d'un client d'Air Liquide conduisant à la fourniture de plusieurs centaines de tonnes d'oxygène par jour.
- La rédaction de l'ouvrage « The Technology of Catalytic Oxidations » en partenariat avec les Professeurs Fabrizio CAVANI et Ferruccio TRIFIRO du département de Chimie Industrielle de l'Université de Bologne. La lecture de plus de quatre cents publications lors de la rédaction de cet ouvrage m'a permis d'appréhender la difficulté à extraire l'essentiel du superflu dans les publications scientifiques et à rapprocher les résultats et interprétations publiés de ceux obtenus au laboratoire ou par le calcul. Côté ces deux Professeurs pendant presque dix ans a contribué à me faire progresser tant du point de vue scientifique que du point de vue humain.

C'est également durant ce second poste que j'ai dû faire face au développement de modèle de simulation de systèmes fermés (isochores) ou semi-fermés ainsi qu'à l'élaboration de modèles pseudo-instationnaires traités comme une succession d'états stationnaires. En particulier, un modèle pseudo-instationnaire pour étudier le refroidissement accéléré d'unités catalytiques à lits fixes de l'industrie du raffinage (reformage catalytique, hydrotraitements, hydrocraquage, isomérisation) par vaporisation d'azote liquide a été développé dans un environnement de simulation de procédé commercial. L'objectif est de minimiser la durée des arrêts périodiques pour régénérer ou remplacer le catalyseur, et pour les opérations de maintenance. Cette durée s'étend couramment de deux à une dizaine de jours selon la capacité de l'unité. L'ouverture des réacteurs ne peut être effectuée que si leur température est inférieure à 40°C d'une part, et si l'unité a été correctement purgée d'autre part. L'unité à refroidir, quelle qu'elle soit, est généralement constituée des éléments suivants interconnectés comme le montre de façon simplifiée la figure 5 : un four de préchauffe, un ou plusieurs réacteurs disposés en série ou en parallèle (chaque réacteur pouvant contenir un ou plusieurs lits de catalyseur), un échangeur charge/effluent, des aéroréfrigérants, un ou des séparateurs gaz/liquide et un compresseur de recyclage.

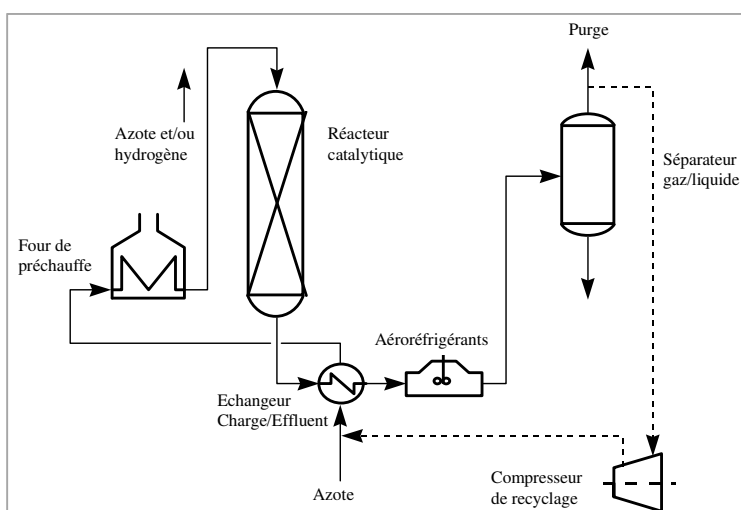


Figure 5. Schéma type simplifié de l'unité catalytique industrielle à refroidir.

Un refroidissement primaire est effectué, l'opération consiste à refroidir l'unité avec les gaz de recyclage, initialement présents dans la boucle (majoritairement de l'hydrogène et des hydrocarbures légers), d'une température pouvant varier de 250°C à 500°C (suivant le type d'unité) jusqu'à une température de l'ordre de 150°C. Le refroidissement secondaire est l'étape qui, grâce à la circulation dans l'unité de l'azote provenant du réseau du site concerné, permet de refroidir le ou les réacteurs de 150°C jusqu'à une température théorique de 40°C ; c'est l'étape limitante d'un tel arrêt, elle peut être très longue et c'est celle-ci qui peut être raccourcie en vaporisant de l'azote liquide dans la ligne située entre le four de préchauffe et le réacteur pour accélérer le refroidissement (plusieurs points d'injection sont envisageables quand plusieurs réacteurs sont installés en série ou en parallèle). Cependant, afin de préserver les qualités du catalyseur (activité, sélectivité, stabilité et régénérabilité), les contraintes de diminution horaire de température (< 30°C/h) et de différence de température entre le gaz froid et le catalyseur (< 60°C) doivent être respectées au cours du refroidissement. De même pour les aciers dont est composée l'unité, selon leur nature, la décroissance horaire maximale tolérée varie de 30 à 50°C/h et la température du gaz froid autorisée varie de -20 à 0°C.

Les points clés d'une telle opération sont le fonctionnement du compresseur de recyclage sous azote d'une part, et la possibilité de bipasser ou non l'échangeur charge/effluent, d'autre part. Il s'agit de déterminer la pression maximale et le débit correspondant que peut refouler le compresseur sous azote sachant qu'il a été dimensionné pour comprimer un gaz de masse molaire moyenne de 10 à 15 g/mol. Deux types d'échangeurs de chaleur ont un rôle primordial au cours du refroidissement : les aéroréfrigérants situés en amont du compresseur de recyclage et l'échangeurs charge/effluent en aval du dernier réacteur. Les aéroréfrigérants sont généralement dimensionnés afin que la température à l'aspiration du compresseur (quand il fonctionne sous azote) reste constante et voisine de 50°C, et comme le débit refoulé par le compresseur est maintenu constant au cours de l'opération, la température de refoulement du compresseur reste également constante. Au début du refroidissement, la condition à respecter la plus contraignante est la diminution horaire maximale de température tolérée par l'unité, le débit d'azote liquide injecté est progressivement augmenté afin de satisfaire cette contrainte puis arrive un instant où la température du gaz à l'entrée du réacteur atteint la valeur minimale tolérée. L'échangeur charge/effluent situé en aval du réacteur à refroidir est un élément important, soit il peut être bippassé soit il ne peut pas l'être. S'il peut l'être, à partir de l'instant où la température minimale du gaz à l'entrée du réacteur devient la condition la plus contraignante, le débit d'azote liquide nécessaire au refroidissement du gaz provenant du compresseur reste constant jusqu'à la fin de l'opération puisqu'il s'agit de refroidir toujours le même débit de gaz (compte tenu de la purge) de la température de sortie du compresseur à la température minimale tolérée. En revanche, dans le cas où il ne peut pas l'être, la situation devient : au début du refroidissement le gaz issu du compresseur est réchauffé par le gaz sortant du réacteur puis vient un instant à partir duquel la situation s'inverse, le gaz refoulé par le compresseur est refroidi par le gaz sortant du dernier réacteur, la pente de la courbe d'augmentation du débit diminue alors progressivement. A partir de l'instant où la température minimale à l'entrée du réacteur devient la condition la plus contraignante, compte tenu de l'effet de l'échangeur charge/effluent, le débit d'azote liquide requis pour atteindre cette température minimale diminue.

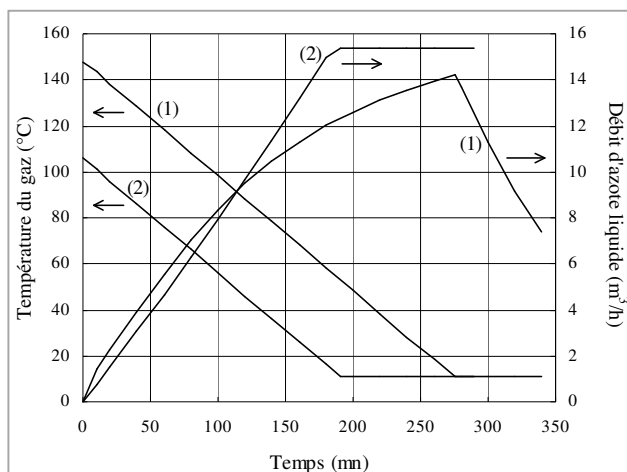


Figure 6. Débit d'azote liquide et température du gaz froid alimentant le premier réacteur en fonction du temps lors du refroidissement d'une unité de reformage catalytique avec trois réacteurs en série – (1) L'échangeur charge/effluent n'est pas bippassé, (2) L'échangeur charge/effluent est bippassé.

Cet effet est mis en évidence sur la figure 6 qui compare les performances du refroidissement à l'azote liquide (une seule injection en amont du premier réacteur) d'une unité de reformage catalytique comportant trois réacteurs en série avec bypass et sans bypass de l'échangeur charge/effluent situé en aval du dernier réacteur.

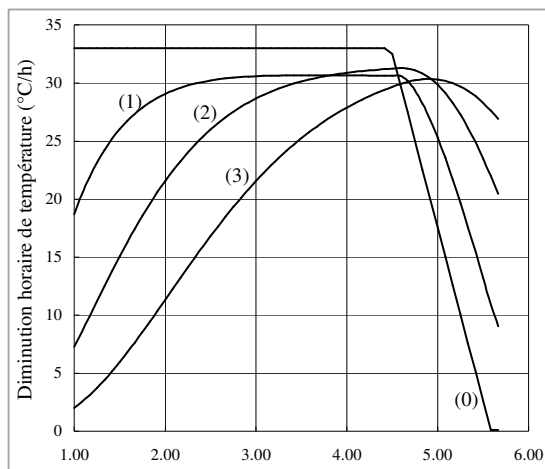


Figure 7. Evolution de la diminution horaire de température des réacteurs (1), (2) et (3) en fonction du temps (h) et de la température du gaz froid (0) alimentant le premier réacteur, échangeur charge/effluent non bipassé.

Sur la figure 7 sont tracées les évolutions des décroissances horaires de température dans les trois réacteurs en fonction du temps ainsi que celle du gaz froid alimentant le premier réacteur, l'échangeur charge/effluent n'étant pas bipassé. Dans ce cas, le courant de gaz froid est réparti à l'entrée de chacun des trois réacteurs de façon à saturer au maximum la contrainte de diminution horaire de température au cours de l'opération. Sur la courbe référencée (0) indiquant l'évolution de la diminution horaire de température du gaz froid, la diminution horaire de température est fixée à 33°C jusqu'à ce que la température minimale tolérée à l'entrée du premier réacteur (10°C) devienne la condition la plus contraignante.

La méthodologie a été appliquée à une dizaine de cas industriels réels. S'il peut sembler que j'ai insisté particulièrement sur ce sujet, c'est parce que j'ai eu la possibilité d'être responsable de toutes les étapes du projet : développement du modèle et validation, dimensionnement des équipements pour une opération réelle (pompe cryogénique, régulation de débit, buse d'injection d'azote liquide, thermocouples), suivi de l'installation des équipements, exécution de l'opération sur le site du raffineur, comparaison des résultats obtenus avec les résultats de simulation, interprétation des différences, capitalisation des résultats. Cette expérience a été très enrichissante, elle m'a permis, d'un côté, de prendre conscience qu'il est préférable d'intégrer les contraintes d'une opération industrielle et notamment l'exigence de fiabilité dès les premières étapes du projet et, d'un autre côté, de la nécessaire adaptation du niveau de complexité du modèle au niveau d'erreur jugé acceptable.

2.3 Février 2002 – Janvier 2009

Le troisième temps est celui du département « Production des Gaz » dont l'objectif principal est l'amélioration de l'efficacité des procédés de production des gaz, que ce soit par séparation physique (distillation cryogénique de l'air, purification de l'air par adsorption, procédés PSA pour produire de l'oxygène ou de l'hydrogène, et production d'azote par perméation à travers une membrane polymère), par absorption chimique (récupération de CO₂ par lavage aux amines) ou par voie chimique (production d'hydrogène et de monoxyde de carbone par reformage à la vapeur de gaz naturel ou de naphta). J'ai intégré ce département pour plusieurs missions :

- Partager mon expérience en simulation de procédés et réconciliation de données.
- Démontrer l'intérêt de l'application de la réconciliation de données aux usines de production d'hydrogène et de monoxyde de carbone.
- Appliquer la technique de réconciliation de données aux unités pilotes du département.
- Modéliser le réacteur tubulaire de reformage à la vapeur avec notamment la prise en compte de la limitation diffusionnelle interne.
- Répondre aux demandes du département quant à la caractérisation thermodynamique des systèmes étudiés, en effet, les calculs des propriétés thermodynamiques comme les conditions d'équilibre de phases ou l'enthalpie sont au cœur des outils de dimensionnement, de conception et d'optimisation de l'ingénieur en génie des procédés et ce, quels que soient les domaines d'application. En particulier, développer des modèles transférables aux différents acteurs CAPE du cycle de développement du procédé.

Cette période a été très riche sur le plan scientifique, puisque j'ai pu y conduire des recherches sur des sujets et des techniques particulièrement intéressantes et variées allant de la visualisation d'équilibre liquide/liquide du binaire argon/silane à la réconciliation de données en ligne de l'écart à l'équilibre thermodynamique de la réaction de reformage à la vapeur de méthane de la plus grande unité de production d'hydrogène d'Air Liquide.

En particulier, sur ce dernier sujet, l'application de la technique de réconciliation de données à une usine complète de production d'hydrogène par reformage à la vapeur de méthane a été validée (preuve de concept), une méthodologie détaillée d'application a été développée insistant notamment sur les points suivants :

- La compensation des mesures « brutes » de débits gazeux et plus généralement, quand l'information est disponible, réconcilier directement la perte de charge mesurée sur les organes déprimogènes et faire le calcul de débit dans le modèle de réconciliation en utilisant la valeur réconciliée de la masse volumique du courant gazeux, ce que permet la résolution globale non séquentielle des équations du modèle.
- La prise en compte de la variation des niveaux liquides dans les ballons (collecteurs de vapeur et déaérateur) durant l'intervalle de temps sur lequel les valeurs moyennes des valeurs mesurées sont calculées pour tenir compte des quantités purgées ou accumulées d'eau liquide. D'où la nécessité de développer une corrélation entre le niveau de liquide et la quantité stockée dans un réservoir donné.
- L'impératif de faire une campagne de mesure de températures pour estimer les pertes thermiques en différents endroits du procédé afin d'obtenir un bilan thermique réaliste.

L'objectif principal d'une telle étude est, outre d'obtenir des bilan matière et énergie cohérents, d'estimer la performance énergétique de l'unité et en particulier le rapport (énergie entrant) / (énergie sortant) du procédé et son incertitude. L'étude a montré que l'incertitude (écart-type) dite réconciliée de cet indicateur est 5 à 6 fois plus petite que celle calculée à partir des mesures brutes et de leurs incertitudes grâce à l'information apportée par la redondance du système. Un tableau de bord de résultats réconciliés présenté sur le tableau 2 illustre l'intérêt de la mise en œuvre de la technique de réconciliation de données à une usine de production d'hydrogène et

de monoxyde de carbone par reformage à la vapeur de méthane. Pour chaque variable opératoire sont indiquées la valeur mesurée quand elle est disponible, la valeur réconciliée et l'incertitude absolue ou relative (%) de la valeur réconciliée.

Une première information à propos de l'activité du catalyseur, l'écart à l'équilibre de la réaction endothermique de reformage à la vapeur du méthane (DTEq, variable non mesurée) est réconcilié à -17.3°C pour une production inférieure à la production nominale, cette valeur est assez éloignée de la valeur de dimensionnement nominale avec du catalyseur frais (-5°C), ce qui signifie que le catalyseur a perdu de son activité et qu'il arrive en fin de cycle. Une deuxième information importante au sujet de l'indicateur énergétique, il est calculé d'après les valeurs mesurées à 113.5% mais sa valeur réconciliée est supérieure soit 116% avec une incertitude relative inférieure à 1%, cela signifie que l'unité est moins efficace que ce qu'indiquent les valeurs brutes mesurées. Une autre mise en exergue du bénéfice de la réconciliation de données concerne le rendement en monoxyde de carbone de la section de distillation cryogénique séparant et purifiant ce constituant ; la valeur calculée à partir des mesures brutes est supérieure à 100% et son incertitude relative estimée est de l'ordre de 5% alors que la valeur réconciliée est de 97.2% avec une incertitude relative de 0.2%, le gain en terme d'incertitude est considérable. Enfin, outre les valeurs réconciliées des débits de matières premières, de produits de l'unité et de leur pureté, la technique de réconciliation de données permet de calculer les valeurs de variables non mesurées comme, par exemple, les débits de gaz mis à la torche, même si l'incertitude peut être relativement élevée compte tenu du petit nombre de redondances dans cette partie du procédé. Juste pour donner un ordre de grandeur, le modèle de réconciliation d'une telle usine comporte environ 1000 variables dont 250 à 300 sont mesurées.

Tableau 2 – Tableau de bord de valeurs réconciliées des principales variables opératoires et indicateurs de performance d'une usine de production d'hydrogène et de monoxyde de carbone.

Key Performance Indicator	Tag	unit	Measured value	Reconciled value	acc.
Pre-Reformer					
S/C ratio	S/C	-	1,50	1,62	1,13%
Reformer					
Methane conversion	CONV_C1	%		77,00	0,38%
Cold collector temperature	TI1162	C	923,18	921,47	1,41
Cold collector temperature	TI1163	C	920,37	921,47	1,41
Cold collector temperature	TI1164	C	915,46	921,47	1,41
Syngas outlet temperature	T SYNGAS	C	923,27	934,30	1,72
DTEq for C1 reforming	H1111_DTEQ1	K		-17,29	2,81
Bridge wall temperature	TI1153	C	995,87	994,96	1,15
Bridge wall temperature	TI1156	C	993,10	994,96	1,15
Bridge wall temperature	TI1167	C	996,21	994,96	1,15
Thermal efficiency indicator	TEI	%	113,46	116,02	0,920%
Oxygen content in fumes	AI1096	%	1,39	1,38	9,93%
Temperature at stack	TI1108	C	172,07	171,49	2,97
Exchanged heat	Q1111_LOAD	kW	38528	36142	1,21%
Cold Box					
CO recovery	R_UNIT1300	%	101,84	97,24	0,21%
PSA					
H2 recovery in PSA 1400	R_PSA1400	%		83,31	0,95%
H2 recovery in PSA 300	R_PSA300	%		88,58	6,31%
Product					
CO to GEP	FI3051	Nm3/h	3477,07	3461,71	4,16%
CO to GEP purity	AI3066B	%	99,96	99,61	0,22%
CO to network	FI3081	Nm3/h	4269,77	4252,43	3,62%
CO to network purity	CO-NET_MFCO	%		99,99	0,00%
H2 total product	H2_TOTAL	Nm3/h	29762,40	29675,80	1,66%
H2 total purity	HG_MFH2	%		100,00	0,00%
Steam production					
Steam export	FI1321	kg/h	14049,90	14403,70	2,74%
Steam export pressure	PI1323	barg	18,46	18,43	0,9800%
Steam export temperature	TI1324	C	211,40	212,48	0,42
To flare					
Off-gas PSA1400	FL1_MOLF	Nm3/h		0,00	0
Off-gas PSA300	FL2_MOLF	Nm3/h		313,35	111,47%
CO to GEP	FLRCOGEP_MOLF	Nm3/h		1280,66	11,24%
CO to network	FLRCONET_MOLF	Nm3/h		2166,43	7,11%

C'est également à cette époque que j'ai vécu les conséquences d'un bouleversement quant à l'évolution des outils logiciels pour l'ingénierie des procédés. En effet, dans le passé, le développement de l'informatique scientifique, a conduit la plupart des grandes compagnies de l'industrie des procédés à développer en interne leurs propres outils et modèles de simulation. Cette utilisation de programmes internes, qui a pris naissance dans les années 60 et 70, s'est poursuivie dans les années 80 et, pour certains, même au début des années 90. Il est toutefois devenu de plus en plus difficile pour ces sociétés de supporter les coûts importants de maintenance et de mise à jour de ces logiciels, dans un contexte d'évolution des techniques de simulation, des techniques de résolution des grands systèmes numériques que sont les modèles de procédés, et bien entendu des méthodes et outils informatiques associés.

La tendance a alors été d'interrompre ces développements « maison » et de les remplacer par des logiciels commerciaux provenant de fournisseurs spécialisés, Air Liquide a suivi cette évolution et la R&D a commencé à la fin des années 80 à acquérir des logiciels commerciaux. Concomitamment à ce changement, j'ai été confronté aux problèmes suivants : l'intégration des modèles « maison » (opérations unitaires et modèles thermodynamiques) dans les environnements de simulation commerciaux et l'incompatibilité entre les différents environnements commerciaux. Trois exemples conséquences de cette prise de conscience sont succinctement présentés ci-après :

- Encapsulation du modèle thermodynamique « maison » dédié à la modélisation du ternaire de l'air (équation d'état de BENDER) dans un environnement de simulation de procédés permettant de générer un package au standard CAPE OPEN utilisable dans tout environnement compatible.
- Etablissement d'un lien entre REFPROP (distribué par le NIST) et un environnement de simulation de procédés.
- Intégration d'un modèle de réacteur catalytique à lit fixe développé à l'Université de Gand dédié au procédé de vaporeformage de gaz naturel dans un environnement de simulation avec possibilité d'utiliser le modèle thermodynamique codé initialement dans le modèle ou les modèles thermodynamiques du simulateur.

Enfin, durant cette période, des études spécifiques relatives au calcul des équilibres liquide/vapeur à partir d'équations d'état cubiques ont été réalisées, certaines en partenariat avec un fournisseur de simulateur de procédés.

- Calcul automatique d'enveloppe de phases liquide/vapeur (courbes de bulle et de rosée, point critique) par des équations d'état cubiques : implémentation de la méthode de détermination du point critique de mélanges multi-constituants développée par HEIDEMANN et KHALIL (1980) et de l'algorithme de résolution publié par JOULIA (1987) prenant en compte les spécificités de la courbe de rosée (deux solutions en pression pour une valeur de température autour du point cricondentherm, deux solutions en température pour une valeur de pression autour du point cricondenbar, choix automatique de la variable à incrémenter pour ne pas risquer d'incrémenter T ou P au-delà de leur valeur maximale, la valeur de l'incrément sur P ou T est ajustée en fonction de la courbure).

- Développement d'une méthode de calage du paramètre d'interaction binaire des équations d'état de SOAVE-REDLICH-KWONG et de PENG-ROBINSON sur des données d'enveloppe de phase liquide/vapeur à composition donnée.
- Audit détaillé de l'équation d'état « RKAL » développée en interne dans les années 1970 qui est en réalité l'équation d'état de REDLICH-KWONG avec un paramétrage différent du paramétrage classique basé sur les propriétés de l'isotherme critique au point critique (représentation polynômiale des paramètres a et b de l'équation de REDLICH-KWONG en fonction de la température).

2.4 Janvier 2009 – Aujourd'hui

Finalement, j'ai intégré la Direction Scientifique du département R&D comme responsable des activités liées à la thermodynamique (équilibres de phases) et au génie des procédés (simulation de procédés, réconciliation de données), ma mission consistant d'une part à établir des partenariats avec les équipes universitaires travaillant sur les sujets d'intérêts pour Air Liquide, à définir le cahier des charges des études soumises et à en assurer le suivi, et, d'autre part, à conseiller les équipes projets des différents centres R&D et d'Ingénierie d'Air Liquide.

Le premier fait marquant de ce nouvel épisode a été la préparation et la soutenance d'une thèse à l'Ecole des Mines de Paris intitulée « Inflammabilité des mélanges gazeux, aspects théoriques et application aux conditions industrielles » dans le cadre de la Valorisation des Acquis de l'Expérience. Naturellement, toute ma gratitude va vers le Professeur Christophe COQUELET, Directeur du Centre de Thermodynamique des Procédés de l'Ecole des Mines de Paris, sans son enthousiasme, sans doute aurai-je, encore une fois, repoussé la rédaction de ce travail qui pourtant me tenait à cœur depuis longtemps. Je lui sais gré de sa curiosité qui lui a permis de s'intéresser à un sujet, l'inflammabilité des mélanges gazeux, assez éloigné de son domaine de prédilection. Comme indiqué précédemment, un premier travail sur ce sujet tant expérimental que théorique avait été réalisé dans les années 90 et publié dans le tome 2 du livre « The Technology of Catalytic Oxidations », il a été mis à jour et enrichi en 2010 à l'occasion de ce doctorat. J'ai pu alors constater combien dix années de recul permettaient encore plus d'investir un sujet déjà étudié.

Le deuxième fait marquant est, en réalité, une formidable aventure de plus de cinq années qui a permis de développer un procédé de captage et de purification du dioxyde de carbone provenant de fumées d'une centrale électrique à charbon fonctionnant en oxy-combustion afin de produire du dioxyde de carbone au grade alimentaire. Dans le procédé d'oxy-combustion, le combustible est brûlé dans un mélange d'oxygène et de fumées recyclées, éliminant en grande partie la présence d'azote atmosphérique dans les fumées. Les fumées obtenues contiennent, outre le CO_2 et la vapeur d'eau, de l'azote, de l'oxygène et de l'argon (quelque pourcents) et des impuretés telles que le dioxyde de soufre et des oxydes d'azote en faible proportion (quelques centaines de ppm). Il s'agissait de concevoir et dimensionner un pilote de démonstration produisant 4t/h de dioxyde de carbone. Ce projet était très audacieux compte tenu, d'une part, de la complexité des phénomènes physico-chimiques mis en jeu notamment en phase aqueuse et d'autre part, de la réactivité des mélanges mis en œuvre puisque dans la partie non cryogénique du procédé (sections de lavage, compression, refroidissement et condensation de l'eau) précédant l'étape de distillation à basse température, de l'oxyde nitrique est en présence d'oxygène et de vapeur d'eau si bien que cela conduit constamment à la production de dioxyde d'azote puis d'acide nitrique. Deux thèses et un post doctorat ont été réalisés au Laboratoire de Thermique, Energétique et

Procédés de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour afin de caractériser thermodynamiquement et cinétiquement le système sous pression CO_2 –Impuretés (NO_x , SO_x)–solution aqueuse. Parmi les principaux résultats obtenus, certains sont présentés ci-dessous.

- L'ajout des équilibres de dissociation de l'acide nitrique et de l'acide nitreux en phase aqueuse dans le modèle électrolytique d'EDWARDS qui est en réalité un modèle de PITZER simplifié. Ce modèle surestime la fraction molaire d'ions nitrite à l'équilibre alors qu'il sous-estime la fraction molaire d'ions nitrate. Ces écarts ont pu être quantifiés par comparaison avec des valeurs expérimentales.
- Le développement d'une méthode permettant de calculer la concentration de chacune des espèces présentes en phase aqueuse (espèces carbonatées : $\text{CO}_{2(aq)}$, HCO_3^- et CO_3^{2-} ; espèces azotées : $\text{NO}_{(aq)}$, $\text{NO}_{2(aq)}$, $\text{N}_2\text{O}_{4(aq)}$, $\text{N}_2\text{O}_{3(aq)}$, $\text{HNO}_{2(aq)}$, $\text{HNO}_{3(aq)}$, NO_2^- et NO_3^- ; H^+ et OH^-) à partir d'analyses par chromatographie ionique des nitrites et nitrates et d'analyse par titration des carbonates. En réalité, l'échantillon aqueux est traité par un éluant à base de soude de façon à convertir, d'une part, toutes les espèces carbonatées en CO_3^{2-} et, d'autre part, toutes les espèces azotées excepté le monoxyde d'azote en ions nitrite et nitrate ; ainsi, à partir de la stœchiométrie des réactions de conversion de ces espèces en ions carbonate, nitrite ou nitrate, des résultats d'analyse, et d'un mécanisme réactionnel de huit réactions traduisant les équilibres chimiques et ceux de dissociation dans la solution, il est possible de calculer la composition de la phase liquide en espèces réelles.
- La cinétique de la réaction d'oxydation de l'oxyde nitrique par l'oxygène a été étudiée dans les conditions du procédé à partir d'un bilan matière en réacteur parfaitement agité, isotherme et semi-continu. La mesure de la fraction volumique en monoxyde d'azote dans le réacteur a permis d'identifier les paramètres cinétiques de la réaction dans ces nouvelles conditions et notamment de réassigner à 0.5 l'ordre de la réaction par rapport à l'oxygène initialement indiqué égal à 1 pour une oxydation à l'air dans la littérature scientifique.

Ces résultats ont été utilisés non seulement lors de la phase de conception quand ils étaient disponibles (notamment pour aider au choix des matériaux à utiliser pour minimiser les risques de corrosion) mais aussi lors de la phase d'interprétation des valeurs mesurées sur le pilote industriel afin d'établir des bilans cohérents permettant notamment de calculer les taux d'abattement des NO_x dans les différentes sections de l'installation et par ailleurs de valider certaines hypothèses de simulation.

Ce projet m'a éclairé sur la difficulté à travailler avec les espèces réelles en phase aqueuse et avec des espèces apparentes dans la majeure partie du procédé et sur le discernement qu'il faut avoir dans la définition des hypothèses du modèle afin de bien distinguer ce qui sera calculé par le modèle thermodynamique de ce qui sera calculé par le modèle de procédé.

C'est encore durant cette période, qui est toujours en cours aujourd'hui, que s'est posé le problème de la prédiction d'équilibres de phases impliquant des espèces à l'état solide aussi bien dans le domaine cryogénique que dans celui des hautes températures. Quel que soit le domaine de température, la connaissance des conditions d'apparition d'une phase solide permet non seulement de concevoir des procédés dont les conditions d'opération sont relativement éloignées des conditions d'occurrence de phases solides mais aussi de quantifier

la « distance » à l'apparition de ces phases solides en terme de température et/ou de fraction molaire. Par exemple, lors d'une distillation cryogénique destinée séparer les gaz de l'air ou à purifier du monoxyde de carbone ou du dioxyde de carbone, il est important de ne pas former de phases solides qui pourraient boucher l'écoulement fluide en se déposant dans les échangeurs ou dans le garnissage. Une thèse a été réalisée sur le sujet et a abouti au développement d'une équation d'état permettant de calculer tous les types d'équilibres de phases mettant en œuvre une phase solide susceptibles de se produire dans une unité de distillation cryogénique de l'air entre ses impuretés et ses principaux constituants. D'autres études ont été menées sur la cristallisation d'impuretés du gaz naturel en utilisant la méthode conventionnelle qui consiste à utiliser une équation d'état pour calculer la fugacité dans la phase fluide du constituant susceptible de se solidifier et à supposer que le solide formé est pur, autrement dit qu'il y a immiscibilité totale en phase solide pour calculer la fugacité de ce constituant en phase solide. Des investigations complémentaires semblent nécessaires pour comprendre pourquoi cette méthode reproduit correctement le comportement fluide/solide de certains binaires et non celui d'autres binaires pourtant de même nature.

De même, la lutte contre la formation de carbone est un défi majeur lors de l'opération d'une unité de production d'hydrogène par vaporeformage de gaz naturel ; en effet, selon les conditions opératoires, du carbone filamentaire (et non graphite) peut se former sur les cristallites de nickel du catalyseur par dissociation d'hydrocarbures et de monoxyde de carbone conduisant à la nucléation puis à la croissance d'un filament de carbone (voir figure 8a). Les propriétés thermodynamiques du carbone filamentaire peuvent être déduites de mesures de compositions à l'équilibre des réactions de BOUDOUARD et de craquage du méthane en présence du catalyseur à pression et température données. En effet, à partir de la connaissance des constantes d'équilibre de ces réactions en fonction de la température, il est aisé de calculer d'une part, l'énergie de GIBBS de ces réactions et, d'autre part, l'enthalpie de ces réactions à partir de la loi de VAN'T HOFF et d'en déduire l'énergie de GIBBS de formation et l'enthalpie de formation (à 25°C) des carbones formés. L'entropie de formation de ces carbones est facilement déduite des valeurs d'énergie de GIBBS de formation et d'enthalpie de formation en faisant l'approximation de ULICH.

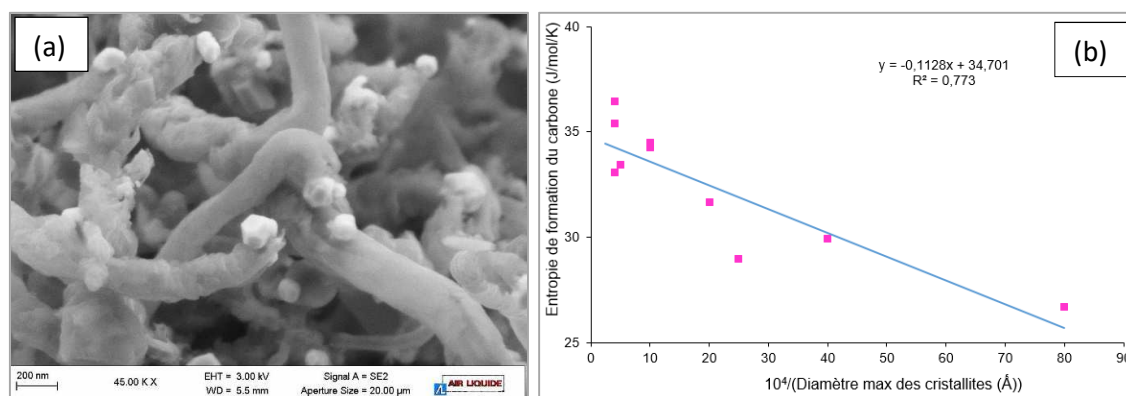


Figure 8. (a) Carbone filamentaire formé par la réaction de craquage du méthane à partir des cristallites de nickel d'un catalyseur MgAl_2O_4 contenant 15% pds de nickel – (b) Evolution de l'entropie de formation à 25°C en fonction de l'inverse du diamètre maximum des cristallites.

Les propriétés des carbones filamenteux produits par la réaction de BOUDOUARD et celle de craquage du méthane sont différentes. Les écarts les plus élevés par rapport au carbone graphite sont constatés sur les catalyseurs qui présentent les plus petites tailles de cristallites

de nickel (voir figure 8b), ces écarts s'expliquent par la contribution de l'énergie de surface qui augmente quand le diamètre des filaments décroît (loi de KELVIN).

La connaissance des propriétés thermodynamiques (enthalpie de formation et énergie de GIBBS de formation à 25°C) de ces types de carbone particulier produit par la réaction de craquage du méthane ou celle de BOUDOUARD permet alors par un calcul de minimisation de l'énergie de GIBBS du système de connaître les conditions d'apparition de cette phase solide dans les conditions d'opération d'un réacteur industriel de vaporeformage. Il s'agit en réalité d'une vérification à posteriori de la présence de carbone ou non à l'équilibre thermodynamique pour des conditions opératoires (température, pression, composition) déjà calculées en fonction de la position dans le réacteur.

Enfin, toujours durant cette époque, une étude visant à représenter les équilibres liquide/vapeur d'un mélange à cinq constituants (CO , CH_4 , N_2 , Ar , H_2) entre 80 et 150 K a conduit au calage du paramètre d'interaction binaire (fonction linéaire de la température) de l'équation de PENG-ROBINSON des dix systèmes binaires du mélange sur des valeurs expérimentales de points de bulle et de rosée et d'enthalpie de mélange issues de la littérature et sur des valeurs expérimentales mesurées spécifiquement pour cette étude, notamment pour le binaire N_2/CO pour lequel les valeurs publiées par trois auteurs différents dans la littérature sont incohérentes à cause d'un biais sur la mesure de la tension de vapeur du monoxyde de carbone. L'objectif était d'utiliser les résultats de cette étude pour simuler et dimensionner les unités de séparation et de purification de monoxyde de carbone produit par des unités de reformage à la vapeur de méthane ou de gazéification de charbon et en particulier les colonnes de déazotation qui sont requises quand la spécification de fraction molaire en azote dans le monoxyde de carbone est très basse.

La figure 9 donne un exemple de calage du paramètre d'interaction binaire H_2/CH_4 sur des valeurs expérimentales isothermes provenant d'auteurs différents. Il apparaît que, non seulement l'allure de la courbe représentant l'évolution des valeurs de ce paramètre est bien plus évidente pour les valeurs bleues que pour les roses, mais aussi l'écart-type du paramètre obtenu après calage sur chaque jeu de données isothermes est nettement plus petit pour les valeurs bleues que pour les roses. Dans un tel cas, l'allure retenue est celle des points bleus matérialisée par la courbe de tendance linéaire.

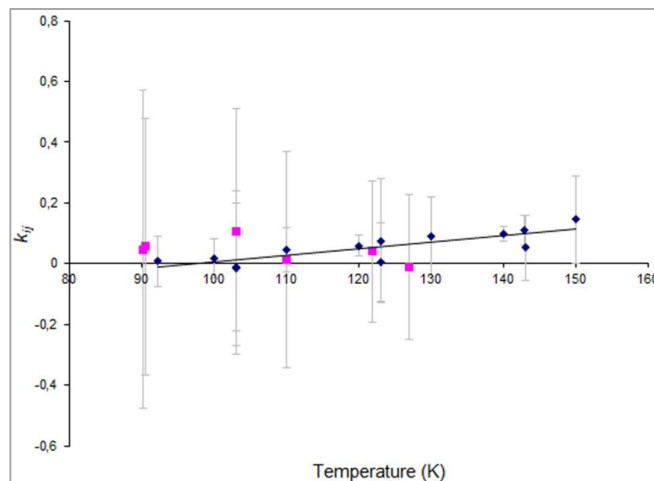


Figure 9. Paramètre d'interaction du binaire H_2/CH_4 en fonction de la température pour l'équation d'état de PENG-ROBINSON et pour des jeux de données expérimentales provenant de sources différentes.

Quant à la figure 10, elle illustre l'importance de la qualité nécessaire des données expérimentales quand la volatilité relative d'un mélange binaire est très faible (comprise entre 1.2 et 1.5).

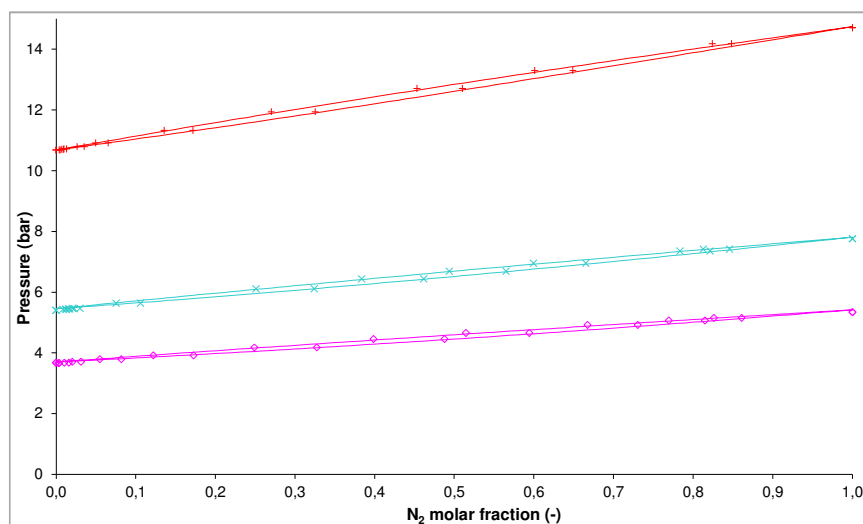


Figure 10. Courbes de bulle et de rosée du binaire N_2/CO calculées avec l'équation d'état de PENG-ROBINSON pour trois isothermes (95 K, rose ; 100 K vert ; 110 K, rouge) : comparaison avec les valeurs expérimentales.

Cette étude à peine terminée, il a fallu traiter un cas pour lequel de l'éthane était également présent dans le mélange. Par conséquent, il a été nécessaire de caler les coefficients d'interaction binaire des cinq systèmes binaires supplémentaires formés avec l'éthane. Cette situation m'a fait appréhender la difficulté à s'adapter à des besoins de plus en plus diversifiés quant au nombre de constituants d'un mélange et à leur nature pour estimer les propriétés d'équilibre de phases liquide/vapeur. Les méthodes de contribution de groupes peuvent permettre de surmonter cet écueil qui apparaît à chaque fois qu'un nouveau constituant est ajouté à un mélange déjà étudié et qui conduit à faire des calages supplémentaires. En particulier, il a été décidé d'enrichir la matrice de paramètres d'interaction entre groupements élémentaires de l'équation d'état dite prédictive de PENG-ROBINSON développée au LRGP à Nancy PPR78 ; les groupes He, Ne, Ar, CO ont notamment été ajoutés ainsi que les groupements alcynes suivants : $HC\equiv CH$, $-C\equiv CH$, and $-C\equiv C-$.

Pour finir, c'est le désir de transmettre et de partager qui m'a amené à animer, durant cette période, dans un premier temps, des sessions de formation destinées aux techniciens et ingénieurs d'Air Liquide, puis des vacances d'enseignement dans les grandes écoles d'ingénieurs (ENSM Paris, ENSTA, ENSIC, ENSIACET). Ainsi, j'ai pu vérifier empiriquement que l'on découvre mieux encore un sujet quand on est conduit à l'enseigner. La préparation des supports et l'animation des cours m'ont permis d'appréhender la difficulté de présenter des concepts parfois complexes à un auditoire quelques fois hétéroclite.

3 Listes des thèses codirigées et autres encadrements

Thèses

- [1] Déborah Houssin (2004 – 2007) Solubilité des hydrocarbures dans l’oxygène liquide. Centre de Thermodynamique des Procédés, Ecole des Mines de Paris. Co-encadrant avec Dominique Richon et Christophe Coquelet.
- [2] Floriane Lucile (2009 – 2012) Etude thermodynamique des équilibres liquide-vapeur des systèmes complexes CO₂-eau-Impuretés à haute pression. Expérimentation et modélisation. Université de Pau et des Pays de l’Adour, Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés. Co-encadrant avec Pierre Cézac et François Contamine.
- [3] Isabelle Liemans (2008 – 2013) Epuration de CO₂ issu d’unités d’oxycombustion : utilisation de solutions oxydo-acides absorbantes pour la désulfuration et la dénitrification simultanées. Université de Mons, Service de Génie des Procédés chimiques et biochimiques. Co-encadrant avec Diane Thomas.
- [4] Marco Campestrini (2011 – 2014) Etude thermodynamique des équilibres solide-liquide-vapeur : application à la cryogénie et aux unités de séparation de l’air. Centre de Thermodynamique des Procédés, Ecole des Mines de Paris. Co-encadrant avec Paolo Stringari et Christophe Coquelet.
- [5] Luiz Paulo Sales Silva (2013 – 2016) Gas Separation by Gas Hydrate Selective Crystallization for the Valorization of Biogas. Ecole Nationale Supérieure des Techniques Avancées, Unité de Chimie et Procédés. Co-encadrant avec Didier Dalmazzone et Walter Fürst.
- [6] Clémentine Pouget (2014 – 2017) Modélisation et simulation des systèmes électrolytiques multiphasiques réactifs dans l’environnement ProSim : Application aux géo-ressources. Université de Pau et des Pays de l’Adour, Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés. Co-encadrant avec Pierre Cézac et Olivier Baudouin.
- [7] Esther Neyrolles (2016 – 2019) Caractérisation thermo-cinétique du système CO₂-Impuretés (NO_x, SO_x)-solution aqueuse sous pression. Université de Pau et des Pays de l’Adour, Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés. Co-encadrant avec Pierre Cézac et François Contamine.
- [8] Thibault Plays (2017 – 2020) Influence d’un champ magnétique sur l’équilibre liquide-vapeur des mélanges de fluides paramagnétiques et diamagnétiques. Centre de Thermodynamique des Procédés, Ecole des Mines de Paris. Co-encadrant avec Paolo Stringari.

Post-doctorats

Georgio Bassil (2013 – 2014) Etude expérimentale des équilibres liquide-vapeur du système H₂O-CO₂-O₂-NO_x-SO_x sous pression. Université de Pau et des Pays de l’Adour, Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés. Co-encadrant avec Pierre Cézac et François Contamine.

Autres

Techniciens de recherche : 3 – Consultants : 3 – Apprentis IFP School : 3 – Stagiaires : 30.

Projets de fin d’étude Université de Liège : 5 (groupe de 4 élèves pendant 6 mois à mi-temps)

Projets de fin d’étude Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne : 2 (1 élève pendant 6 mois).

4 Participation à des jurys de thèse

Toutes les thèses codirigées (voir Liste des thèses codirigées).

Nicolas Heymans (2007 – 2011) Étude de l'adsorption de composés multiples. Université de Mons, Service de Génie des Procédés Chimiques et Biochimiques.

Sinda Laribi (2014 – 2018) CO₂ capture and purification processes applied to flue gases deriving from the cement industry. Université de Mons, Service de Génie des Procédés Chimiques et Biochimiques.

Ngoc Yen Phuong Cao (2016 – 2020) Accelerating Kinetic Model Construction and Better Process Control by Extracting Information from Transient Data. Department of Materials, Textiles and Chemical Engineering Faculty of Engineering and Architecture, Ghent University.

5 Activités d'enseignement et de formation

Interne Air Liquide

Animateur de la formation Sécurité-Intervenant en usine Air Liquide (depuis 2003).

Animateur de la session sécurité du stage "Manipulation des gaz" (2002 – 2003).

Création d'un module de formation dédié aux méthodes d'estimation des propriétés thermodynamiques des corps purs et mélanges (1994 – 1996).

Création d'un module de formation « Cœur de Métier » La Simulation de Procédés en Régime Stationnaire (2018 – 2021).

Création d'un module de formation « Cœur de Métier » Equations d'état et modèles de calcul des équilibres de phases et des propriétés thermodynamiques (2018 – 2021).

Organisation de stages de formation dédiés à l'utilisation d'outils CAPE (Computer-Aided-Process-Engineering) pour les ingénieurs R&D et de l'Ingénierie : 22 sessions depuis 2000 (Prosim Plus, Simulis Thermodynamics, Belsim-Vali).

Externe

IFP Training : création d'un module de formation sur la Sécurité des procédés d'oxydation catalytiques (2001 – 2005).

ENSTA : cours de distillation 3^{ème} année (2015 – 2021), option Procédés et Energie.

Ecole des Mines de Paris : animation du projet « métier de l'ingénieur généraliste » en 1^{ère} année (2013 – 2019), cours sur la production d'hydrogène et sur les techniques séparatives 3^{ème} année option Procédés et Energie (2015 – 2021).

ENSIC : conférences sur l'efficacité énergétique et la production d'hydrogène 2^{ème} année I2C (2016 – 2021).

ENSIACET : cours sur l'efficacité énergétique et l'intégration énergétique d'un SMR par la méthode du pincement, 3^{ème} année (2017).

6 Rayonnement scientifique

Rédaction et publications scientifiques

- Co-auteur du livre : The Technology of Catalytic Oxidations, ARPENTINIER Philippe, CAVANI Fabrizio, TRIFIRO Ferruccio, Mars 2001, Editions Technip, ISBN 978-2-710-80777-3.
- Auteur du Chapitre 11.2 de l'Encyclopaedia of Hydrocarbons, Istituto della Enciclopedia Italiana ENI, Oxidation processes in liquid phase with oxygen, vol. II, 636-660, 2008.
- Co-auteur du Chapitre 2 du livre : Les Industries de Procédés (Tome 2 Management industriel et révolution numérique), La production d'hydrogène par vaporeformage, ISTE Editions, ISBN 978-1-7840-5659-9, 2020.
- Auteur ou co-auteur de 28 publications dans des revues internationales à comité de lecture.
- Présentateur ou co-présentateur de 33 conférences orales ou posters.

Référent scientifique

« Reviewer » de publications scientifiques internationales à comité de lecture.

Membre du comité scientifique des congrès : SFGP 2013, 2015, 2017, 2019 ; chairman de plusieurs sessions.

Prix et distinction

Lauréat 1997 du « Programme de Reconnaissance des Inventeurs Air Liquide » pour le brevet FR19900009617 1990-07-27 « Procédé et dispositif de mélange de deux gaz ». Plus de 35 références d'application du brevet dans l'industrie à la date de remise du prix, principalement pour la suroxygénation de l'air d'alimentation de procédés d'oxydation en phase gazeuse.

Participation à des projets financés

- Contribution au projet ADEME Convention de Financement N° 1282C0201 – Projet CRYOCAP H₂ (2015 – 2016) coordonné par Air Liquide Ingénierie.
- Contribution au projet ANR TransCO₂ (2005 – 2008).
- Projets financés par la commission européenne
 - 1996 – 1997 : EXSYS (JOE3-CT95-0020), an expert system for energy saving technologies.
 - 1998 – 2001 : EXSYS II (JOE3-CT97-0070), an expert system for optimal insertion of intensified energy saving technologies in the industrial processes. Coordinateur du projet.

Activités de représentation d’Air Liquide

- CAPE OPEN Laboratory Network (CO-LaN) : membre du Conseil d’Administration depuis 2010.
- International Institute of Refrigeration : représentant Air Liquide à la Commission A2 « Gas Liquefaction and Separation » (depuis 2008).
- Membre du comité de pilotage du GT Thermodynamique des Procédés de la Société Française de Génie des Procédés (SFGP) depuis sa création en 2009.
- animateur du GT Ingénierie Avancée des Procédés de la SFGP de juin 2016 à décembre 2019.

7 Publications dans des journaux internationaux à comité de lecture

- [1] Albertazzi, S.; Arpentinier, P.; Basile, F.; Del Gallo, P.; Fornasari, G.; Gary, D.; Vaccari, A. (2003) Deactivation of a Pt/gamma.-Al₂O₃ catalyst in the partial oxidation of methane to synthesis gas. *Applied Catalysis, A: General*, 247(1), 1-7.
- [2] Basile, F.; Albertazzi, S.; Arpentinier, P.; Del Gallo, P.; Fornasari, G.; Gary, D.; Rosetti, V.; Vaccari, A. (2004) New catalysts for the syngas production obtained by hydrotalcite type precursor containing silicate. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 147(Natural Gas Conversion VII), 211-216.
- [3] Arpentinier, P.; Basile, F.; Del Gallo, P.; Fornasari, G.; Gary, D.; Rosetti, V.; Vaccari, A. (2005) Role of the hydrotalcite-type precursor on the properties of CPO catalysts. *Catalysis Today*, 99 (1-2), 99-104.
- [4] Ballarini, N.; Battisti, A.; Cavani, F.; Cericola, A.; Cortelli, C.; Trifiro, F.; Arpentinier, P. (2005) Self-adapting vanadium oxide catalyst for the oxygen-assisted transformation of light alkanes to CO_x/H₂ through combined oxidation and WGS reactions, *DGMK Tagungsbericht*, Issue 2, 2005, 223-229.
- [5] Arpentinier, P.; Cavani, F.; Trifiro, F. (2005) The contribution of homogeneous reactions in catalytic oxidation processes: safety and selectivity aspects. *Catalysis Today*, 99 (1-2), 15-22.
- [6] Arpentinier, P.; Basile, F.; Del Gallo, P.; Fornasari, G.; Gary, D.; Rosetti, V.; Vaccari, A. (2006) New catalysts with low amounts of active phase for CPO processes. *Catalysis Today*, 117(4), 462-467.
- [7] Ballarini, N.; Battisti, A.; Cavani, F.; Cericola, A.; Lucarelli, C.; Racioppi, S.; Arpentinier, P. (2006), The oxygen-assisted transformation of propane to CO_x/H₂ through combined oxidation and WGS reactions catalyzed by vanadium oxide-based catalysts. *Catalysis Today* 116(3), 313-323.
- [8] Ballarini, N.; Battisti, A.; Cavani, F.; Cericola, A.; Cortelli, C.; Ferrari, M.; Trifiro, F.; Arpentinier, P. (2006) The combination of propane partial oxidation and of WGS reaction in a single catalytic bed, and the self-adapting catalytic properties of vanadium oxide catalyst. *Applied Catalysis, A: General* 307(1), 148-155.
- [9] Houssin-Agbomson, D.; Coquelet, C.; Richon D.; Arpentinier, P. (2007) Solubility of hydrocarbons in liquid oxygen, *AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings*, 8 p.
- [10] Coquelet, C.; Valtz, A.; Dieu, F.; Richon, D.; Arpentinier, P.; Lockwood, F. (2008) Isothermal P,x,y data for the argon + carbon dioxide system at six temperatures from 233.32 to 299.21 K and pressures up to 14 MPa. *Fluid Phase Equilibria*, 273(1-2), 38-43.
- [11] Houssin-Agbomson, D.; Coquelet, C.; Richon D.; Arpentinier, P. (2010) New equipment using a « static-analytic » method for solubility measurements in potentially hazardous binary mixtures under cryogenic temperatures. *Cryogenics*, 50, 248-256.
- [12] Houssin-Agbomson D., Coquelet C., Arpentinier P., Delcorso F., Richon D. (2010) Equilibrium Data for the Oxygen + Propane Binary System at Temperatures of 110.22, 120.13, 130.58, and 139.95 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(10), 4412-4415.

- [13] Katz, I.; Caillibotte, G.; Martin, A. R.; Arpentinier P. (2011) Property value estimation for inhaled therapeutic binary gas mixtures: He, Xe, N₂O, and N₂ with O₂. *Medical Gas Research*, 1, 28.
- [14] Lucile, F.; Cezac, P.; Contamine, F.; Serin, J.P.; Houssin, D.; Arpentinier, P. (2012) Solubility of Carbon Dioxide in Water and Aqueous Solution Containing Sodium Hydroxide at Temperatures from (293.15 to 393.15) K and Pressure up to 5 MPa: Experimental Measurements. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57(3), 784-789.
- [15] Stringari, P.; Campestrini, M.; Coquelet, C.; Arpentinier, P. (2012) Development of an equation of state for the representation of solid-liquid, solid-vapour, and liquid-vapour equilibria of substances of interest for the air distillation process. *Cryogenics*, 442-447.
- [16] Stringari, P.; Campestrini, M.; Coquelet, C.; Arpentinier, P. (2014) An Equation of State for Solid-Liquid-Vapor Equilibrium Applied to Gas Processing and Natural Gas Liquefaction. *Fluid Phase Equilibria*, 362, 258-267.
- [17] Coquelet, C.; Valtz, A.; Arpentinier, P. (2014) Thermodynamic Study of binary and ternary systems containing CO₂ + impurities in the context of CO₂ transportation. *Fluid Phase Equilibria*, 382, 205-211.
- [18] Stringari, P.; Campestrini, M.; Arpentinier, P. (2014) Solid-liquid equilibrium prediction for binary mixtures of Ar, O₂, N₂, Kr, Xe, and CH₄ using the LJ-SLV-EoS. *Fluid Phase Equilibria*, 379, 139-147.
- [19] Plee, V.; Privat, R.; Jaubert, J.N.; Arpentinier, P. (2015) Extension of the E-PPR78 equation of state to predict fluid phase equilibria of natural gases containing carbon monoxide, helium-4 and argon. *Journal of Petroleum Science & Engineering*, 133, 744-770.
- [20] Sales Silva, L.P.; Dalmazzone, D.; Stambouli, M.; Arpentinier, P.; Trueba, A.; Furst, W. (2016), Phase behavior of simple tributylphosphine oxide (TBPO) and mixed gas (CO₂, CH₄ and CO₂ + CH₄) + TBPO semi-clathrate hydrates. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 102, 293-302.
- [21] Sales Silva, LP; Dalmazzone, D.; Stambouli, M.; Arpentinier, P.; Trueba, A.; Furst, W. (2016), Phase equilibria of semi-clathrate hydrates of tetra-n-butyl phosphonium bromide at atmospheric pressure and in presence of CH₄ and CO₂ + CH₄. *Fluid Phase Equilibria*, 413, 28-35.
- [22] Xu, X.; Privat, R.; Jaubert, J.N.; Arpentinier, P. (2017) Prediction of Thermodynamic Properties of Alkyne-Containing Mixtures with the E-PPR78 Model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(28), 8143-8157.
- [23] Lasala, S.; Privat, R.; Jaubert, J.N.; Arpentinier, P. (2018) Modelling the thermodynamics of air-component mixtures (N₂, O₂ and Ar): Comparison and performance analysis of available models. *Fluid Phase Equilibria*, 458, 278-287.
- [24] Plays, T.; Stringari, P.; Arpentinier, P. (2019) Absorption processes of gases in liquids: new perspectives from ferrofluids? *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 497, 716-719.
- [25] Lasala, S.; Privat, R.; Arpentinier, P.; Jaubert, J.N. (2020) Note on the inconsistent definition assigned in the literature to the heat capacity of the so-called "equilibrium hydrogen" mixture. *Fluid Phase Equilibria*, 504, 1-4.

- [26] Neyrolles, E.; Lara Cruz, J.; Bassil, G.; Contamine, F.; Cezac, P.; Arpentinier, P. (2020) Kinetic study of the nitric oxide oxidation between 288 and 323 K, under pressure, focus on the oxygen influence on the reaction rate constant. *International Journal of Chemical Kinetics*, 52, 5, 329-340.
- [27] Bassil, G.; Neyrolles, E.; Contamine, F.; Cézac, P.; Arpentinier, P. (2020) Chemical and phase equilibria in the reaction between NO and O₂ in the presence of water and CO₂ at 298.15 K up to 3 MPa. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59, 40, 17796-17805.
- [28] Lasala, S.; Privat, R.; Herbinet, O.; Arpentinier, P.; Bonalumi, D. ; Jaubert, J.N. (2021) Thermo-chemical engines: Unexploited high-potential energy converters. *Energy Conversion and Management*, 229, 113685, 1-12.

8 Colloques – Congrès : présentations orales et posters

- [1] Arpentinier P. (1991) *31^{ème} cycle de perfectionnement en Génie Chimique (Société de Chimie Industrielle)*, Les méthodes informatiques dans la conception et l'exploitation des procédés, Bruxelles, Belgique. Novembre 1991.
- [2] Arpentinier P. (1992) *Belsim User's Meeting*, Accelerated cooldown of catalytic reactor with liquid nitrogen, Wuppertal, Allemagne. Octobre 1992.
- [3] Arpentinier P. (1994) *Belsim User's Meeting*, Simulation of air separation through polymeric membranes, Bruges, Belgique. Octobre 1994.
- [4] Tsahalis D.T., Kalitventzeff B., Lygeros A.I., Arpentinier P., Pierucci S., Durieux J.C. (1997) AIDIC Conference Series, An expert system of energy saving technologies for the process industry (Exsys), 2, 319-326.
- [5] Arpentinier P. (1999) *Europacat IV*, 1, 2 Dichloroethane, Conversion of an air-based oxychlorination fluidized-bed process to the use of oxygen: choice of the required oxygen quality, Rimini, Italie, 5 – 11 Septembre 1999. (Poster)
- [6] Arpentinier P. (2001) *IV National Congress of the Interuniversity National Consortium on Environmental Chemistry*, **Conférencier invité**, The Use of Oxygen in Oxidation as Environmentally Benign Technology, Santa Margherita, Italie. 26 – 27 Février 2001
- [7] Arpentinier P., Martin E. (2002) *Club Utilisateur Prosim*, Génération automatique de l'enveloppe de phases liquide-vapeur de mélanges de gaz naturel à partir de l'équation d'état de Peng-Robinson, Toulouse, France. 23 Octobre 2002.
- [8] Arpentinier P., Martin E. (2002) *Belsim User's Meeting*, VALI: Data reconciliation applied to an H₂/CO plant, Liège, Belgique. 16 – 17 Novembre 2002.
- [9] Arpentinier P., Martin E., Guittard P. (2002) *Proceedings of the Natural Gas Quality Conference*, Automatic generation of complete phase envelope for natural gas mixture from Peng Robinson equation of state. Loughborough Royaume-Uni, Novembre 2002, 156-171.
- [10] Arpentinier P. (2003) *Industrial Oxidations: Recent Developments and Perspectives (Societa Chimica Italiana)*, **Conférencier invité**, Process and safety aspects associated to the use of oxygen in oxidation reactions, Milan, Italie. 10 Novembre 2003.
- [11] Arpentinier P. (2004) *Club Utilisateur Prosim*, Renforcer les résultats de simulation avec Simulis Thermodynamics, Toulouse, France. 3 Décembre 2004.
- [12] Arpentinier P. (2005) *Belsim User's Meeting*, Data Reconciliation Technique Applied to Air Liquide Production Technologies: From R&D Pilot-Scale to Large Industrial Plants, Nuremberg, Germany. 22 – 23 Septembre 2005.
- [13] Ballarini, N.; Battisti, A.; Cavani, F.; Cericola, A.; Cortelli, C.; Trifiro, F.; Arpentinier P. (2005) *DGMK Tagungsbericht 2005-2 (Proceedings of the DGMK/SCI-Conference "Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources", 2005)*, Self-adapting vanadium oxide catalyst for the oxygen-assisted transformation of light alkanes to CO_x/H₂ through combined oxidation and WGS reactions 223-230.

- [14] Arpentinier P. (2006) *Cape Open Laboratory Network – Annual Meeting 2006, Interoperability Showcases*, CAPE and Thermodynamic Property Packages: Air Liquide approach, Cannes, France. 9 Mars 2006.
- [15] Houssin-Agbomson D., Coquelet C., Richon D., Delcorso F., Arpentinier P. (2007) *11^{ème} Congrès de la SFGP, Récents Progrès en Génie des Procédés*, Solubilité des Hydrocarbures dans l'Oxygène Liquide – Numéro 96 – 2007 ISBN 2-910239-70-5, Ed. SFGP. Paris, France.
- [16] Houssin-Agbomson D., Coquelet C., Richon D., Delcorso F., Arpentinier P. (2007) *AIChE annual meeting*, Solubility of Hydrocarbons in Liquid Oxygen, Salt Lake City, USA. 4 – 9 Novembre 2007.
- [17] Houssin-Agbomson D., Coquelet C., Richon D., Delcorso F., Arpentinier P. (2008) *Cryogenics 2008, IIR International Conference, Proceedings 10th*, Solubility of propane and ethane in liquid oxygen, Prague, Czech Republic, Apr. 21-25, 2008, 165-172. Editor(s): Chrz, Vaclav. Publisher: ICARIS Ltd., Prague, Czech Rep.
- [18] Arpentinier P., Houssin-Agbomson D. (2008) *ESAT 2008 (European Symposium of Applied Thermodynamics)*, Solid-liquid and liquid-liquid solubility of air contaminants in liquid oxygen, Cannes, France. 29 Mai – 1 Juin 2008.
- [19] Arpentinier P., Werlen E. (2008) *Compressed Gas Association – Safety and Reliability of Industrial Gases, Equipment, and Facilities Seminar*, Solubility and Equilibrium Data of Propane and Ethane in Liquid Oxygen, Orlando (Florida), USA. 21 – 23 Octobre 2008.
- [20] Arpentinier P. (2009) *Prosim User's Meeting*, CAPE and Thermodynamic Property Packages: Air Liquide R&D approach, Paris, 24 Novembre 2009.
- [21] Tock L., Maréchal F., Metzger C., Arpentinier P. (2010) *18th World Hydrogen Energy Conference 2010* Process Integration Analysis of an Industrial Hydrogen Production Process, WHEC 2010 Parallel Sessions Book 3: Hydrogen Production Technologies - Part 2. Proceedings of the WHEC, May 16–21, Essen.
- [22] Arpentinier P. (2011) *Journée commune GT Thermodynamique et GT Informatique et Procédés SFGP*, Développement et diffusion de modèles thermodynamiques : quelle(s) solution(s) pour l'industrie ? Besoins industriels : enjeux des simulations, modèles utilisés et espérés. Toulouse, ENCIACET, 12 mai 2011.
- [23] Labégorre B., Arpentinier P. (2011) *1st ERCOFTAC Conference – Simulation of Multiphase Flows in Gasification and Combustion*, Properties of Fluids at High Pressure / Application to Gasification of Heavy Hydrocarbon Fuels, 18-21 September 2011, Dresden, Germany.
- [24] Arpentinier P. (2012) *Journée GT Informatique et Procédés SFGP*, Utilisation du standard Cape-Open, Une solution pour diffuser les "Thermodynamic Property Packages" au cours du cycle de développement d'un procédé. Lyon, 18 septembre 2012.
- [25] Arpentinier P. (2012) *Cape-Open 2012 Annual Conference*, Use of CAPE-OPEN standards, A solution to diffuse Thermodynamic Property Packages during the development cycle of a process. Lyon 19 – 20 Septembre 2012.
- [26] Arpentinier P. (2013) *14^{ème} Congrès SFGP 2013, Conférencier invité*, Besoins industriels en outils CAPE au cours du cycle de développement d'un procédé, l'expérience d'Air Liquide. Lyon, 10 Octobre 2013.

- [27] Sales Silva LP, Dalmazzone D., Stambouli M., Arpentinier P., Trueba A., Furst, W., Lesort A.L. (2015) *10th European Congress of Chemical Engineering (ECCE 2015)*, Phase equilibria for semiclathrate hydrates formed with CH₄, CO₂ and CH₄+CO₂ gas mixture in presence of tetrabutylphosphonium bromide and tributylphosphine oxide. Nice, 29 Septembre – 1^{er} Octobre 2015. (Poster)
- [28] Basin M., Arpentinier P. (2016) *Journée GT Informatique et Procédés SFGP « Efficacité énergétique »*, Analyse pincement d'une unité de vaporeformage de gaz naturel. Paris, 9 juin 2016.
- [29] Xu X., Privat R., Arpentinier P., Jaubert J.N. (2017) *29th European Symposium on Applied Thermodynamics (ESAT 2017)*, Addition of the alkyne groups to the E-PPR78 model, May 18–21, 2017, Bucharest, Romania. (Poster)
- [30] Lasala S.; Privat R.; Jaubert J.N.; Arpentinier P. (2017) *29th European Symposium on Applied Thermodynamics (ESAT 2017)*, Modelling the thermodynamics of air-component mixtures (N₂, O₂ and Ar): comparison and performance analysis of available models, May 18–21, 2017, Bucharest, Romania. (Poster)
- [31] Arpentinier P., Heyen G. (2017) *16^{ème} Congrès SFGP 2017*, Validation et Réconciliation de données mesurées sur une installation industrielle, Tutoriel 11. Nancy 13 juillet 2017.
- [32] Arpentinier P., Neyrolles E. (2017) *Journées GT Thermodynamique SFGP*, Thermodynamique des Equilibres entre Phases, Etude expérimentale des équilibres liquide-vapeur du système H₂O-CO₂-NO_x-SO_x sous pression. Clermont-Ferrand, 7 décembre 2017.
- [33] Neyrolles E., Bassil G., Contamine F., Cézac P., Arpentinier P. (2019) *17^{ème} Congrès SFGP 2019*, Etude expérimentale des équilibres liquide-vapeur du système H₂O-CO₂-O₂-NO_x sous pression à 298 K. Nantes, 15 Octobre 2019.

9 Activités de valorisation et de transfert

Brevets

- [1] Process and apparatus for mixing two gases. US19930039685 1993-02-11; FR19900009617 1990-07-27; US19910731013 – 16/07/1991.
- [2] Process for improving a controlled oxidation reaction. FR19920002277 – 27/02/1992.
- [3] Process and device for mixing two gases. ES2079601T – 16/01/1996.
- [4] Process for the production of sulphuric acid from sulphur dioxide. WO9424045 – 27/10/1994.
- [5] Nitric acid production. US19960726405 – 03/10/1996.
- [6] Production of sulfuric acid and installation therefore JP2000063108 – 29/02/2000.
- [7] Catalyst obtainable by calcining a hydrotalcite-like precursor and its use for the partial oxidation of methane. WO03099436 – 04/12/2004.
- [8] Process for Production of hydrogen by partial oxidation of hydrocarbons. US2003009943 – 16/01/2003.
- [9] Catalyst obtainable by calcining a hydrotalcite-like precursor and its use for the partial oxidation of methane. EP1511566 – 09/03/2005.
- [10] Method and device for oxido-acid scrubbing of flue gases to simultaneously remove NO_x and SO_x from a flue gas containing a majority of CO₂. FR2950820 – 06/10/2009.
- [11] Method and equipment for treating CO₂-rich flue gases. FR2957269 – 15/03/2010.
- [12] Système de refroidissement de bouteilles de gaz comprimé pendant leur remplissage. FR1256835 – 16/07/2012.
- [13] Process and installation of purification of a feed gas flow including at least 90% CO₂. FR3070016 – 10/08/2017.
- [14] Underwater transport pipeline for petroleum products and insulation method. FR18520098 – 12/03/2018.

10 Projet scientifique

10.1 Introduction : Le Génie des Procédés

« Rien ne se crée ni dans les opérations de l'art, ni dans celles de la nature, et l'on peut poser en principe que, en toute opération, il y a une égale quantité de matière avant et après l'opération. »

A.L. LAVOISIER (1789, Traité élémentaire de chimie)

« Qu'est-ce qu'un système ? Selon une définition très générale, c'est un ensemble d'éléments, matériels ou non, reliés entre eux selon une loi de la nature ou un plan établi à l'avance, en fonction d'un but à atteindre. »

P. LE GOFF (1974, Les méthodes du génie chimique - L'Actualité Chimique)

L'objectif de cette introduction est de définir et de situer le Génie des Procédés parmi les différents domaines de la science.

En simplifiant, trois grandes catégories de sciences sont identifiables [1] :

- Les sciences dites « dures » qui sont plus ou moins exactes selon qu'il s'agisse de mathématiques, de physique, de chimie, de biologie, de géo- ou d'astrophysique ou des différentes sciences de l'ingénieur (électronique, mécanique des fluides, mécanique des solides, informatique appliquée, génie des procédés, ...)
- Les sciences de la vie qui regroupent principalement la biologie et la médecine ;
- Les sciences humaines et sociales qui recouvrent aussi bien l'histoire, l'archéologie, la sociologie et l'économie que les études littéraires, la linguistique et la philosophie.

Bien entendu, les frontières entre ces différents domaines ne sont ni figées ni étanches. En effet, il n'est pas rare de trouver des activités de recherches qui regroupent des chercheurs des différents domaines. Par exemple, les sciences sociales sont de plus en plus intégrées aux projets de recherche associés à la transition énergétique.

Par ailleurs, la recherche est qualifiée de fondamentale si son objectif premier est d'enrichir les connaissances alors qu'elle est dite appliquée si sa cible est la conception de méthodes, de procédés ou de produits commercialisables. Et de même que pour les différents domaines de recherche, il n'existe pas de frontière hermétique entre la recherche fondamentale et la recherche appliquée.

La chimie est probablement l'un des premiers domaines scientifiques dans lequel la recherche et les applications ont été très tôt associées (du milieu du dix-neuvième siècle au début du vingtième siècle). Par conséquent, il n'était pas surprenant de trouver dans les départements d'enseignement de la chimie, en parallèle des cours de chimie, des cours de chimie industrielle dont l'objet était de présenter les différents procédés permettant de produire à l'échelle industrielle tel ou tel composé [2]. Ces derniers résolvent au cas par cas les problèmes d'industrialisation et sont considérés comme une application de la chimie, ils sont répertoriés selon un inventaire organisé par secteurs d'activité et types de produits.

Depuis les origines de la chimie, la question à laquelle cette science se propose de répondre est toujours la même : étant donné un corps pur ou un mélange multi-constituants, quel que soit son état physique, soumis à des conditions « physiques » déterminées (température, pression, concentrations, champ électrique, rayonnement, ...), il s'agit de connaître voire de prévoir la transformation de nature de ce corps pur ou des constituants du mélange et de préciser non seulement le rendement de la transformation mais également son évolution en fonction de la durée de mise en œuvre de la réaction. Ainsi, cette science initialement très descriptive est devenue progressivement et naturellement, à l'instar de la physique, explicative, déductive et surtout quantitative, mot clé qui conditionne son évolution vers le génie chimique selon M. LETORT [3].

En effet, généralement le chimiste à l'échelle du laboratoire choisit les conditions expérimentales de manière à isoler chaque phénomène et à déterminer une propriété ou une loi d'évolution, non perturbée par d'autres facteurs. Cependant, bien des facteurs dont l'influence peut être rendue négligeable au laboratoire prennent une importance significative voire déterminante à l'échelle industrielle. Par exemple, lors de l'étude d'une réaction en phase gazeuse catalysée par un solide, il est connu que la vitesse globale de réaction peut être régie non par l'acte chimique lui-même ou par les processus d'adsorption et de désorption qui lui sont associés mais par la vitesse d'arrivée des réactifs sur les sites catalytiques ou inversement par la vitesse d'évacuation des produits de ces derniers. A l'échelle du laboratoire, il est possible de rendre ces vitesses de diffusion extrêmement grandes en travaillant avec un catalyseur à l'état de poudre suffisamment fine alors qu'à l'échelle industrielle, les contraintes économiques de production continue en masse ne permettent pas de s'affranchir de ces effets et l'efficacité d'une opération résulte inévitablement de la combinaison de multiples facteurs, tels que le mélangeage des constituants, l'apport ou l'évacuation de la chaleur de la réaction, le régime d'écoulement des fluides et la répartition des temps de séjour des molécules dans la zone réactionnelle.

De même, quel que soit le soin que le chimiste de laboratoire accorde aux rendements de ses préparations ou de ses séparations, il ne s'intéresse guère qu'au bilan matière et ne se soucie pas du bilan d'énergie, ce qui est compréhensible, alors qu'à l'échelle industrielle, le bilan d'énergie prend une importance primordiale. Il conviendra de le rendre le plus économique possible par un aménagement judicieux des opérations de production d'énergie et des échanges thermiques d'où la nécessité de combiner la chimie à d'autres disciplines.

C'est ce besoin lié à l'extrapolation à grande échelle et le développement concomitant des mathématiques et de la physique (qui a notamment favorisé l'émergence de nouvelles méthodes d'analyses) qui ont conduit au début du vingtième siècle à la création d'une nouvelle discipline : le génie chimique.

Historiquement, c'est à A.D. LITTLE qu'est attribué la formalisation du concept d'opérations unitaires qui est à la base de cette nouvelle discipline [4] [5]: « *Tout procédé chimique, à quelque échelle que ce soit, peut être résolu en une séquence ordonnée de ce que l'on peut appeler des actions unitaires, comme la pulvérisation, le mélange, le chauffage, le grillage, l'absorption, la condensation, la lixiviation, la précipitation, la cristallisation, la filtration, la dissolution, l'électrolyse et ainsi de suite. Le nombre de ces opérations unitaires de base n'est pas très élevé et relativement peu d'entre elles sont impliquées dans un procédé donné. La complexité du génie chimique provient non seulement de la variété des conditions de température, de pression, etc... en vertu de laquelle les actions unitaires doivent être effectuées dans différents procédés mais également des limitations quant aux matériaux de construction et de conception des appareils imposées par les caractéristiques physiques et chimiques des substances réactives.* »

Le mérite de l'école américaine est d'avoir montré que tout procédé, aussi complexe soit-il, peut se décomposer en un nombre limité d'éléments fondamentaux relativement simples, les opérations unitaires, et qui elles-mêmes se partagent entre quatre principales catégories [6] :

- Les opérations de mécanique des fluides (écoulement de tous types de fluides, pompage, compression, détente, coalescence, dévésiculation, ...).
- Les opérations de transfert de matière et/ou de chaleur (entre vapeur et liquide : évaporation, condensation, distillation, absorption, humidification ; entre liquide et solide : cristallisation, fusion, dissolution, adsorption, échange d'ions ; entre vapeur et solide : sublimation, séchage, adsorption, adsorption ; entre liquides immiscibles : extraction).
- Les opérations de transformations chimiques (réactions homogènes, hétérogènes, au voisinage de l'équilibre, exo-ou endothermiques, mécanisme réactionnel radicalaire ou ionique ou autre).
- Les opérations sur les solides divisés (comminution, broyage, tamisage, sédimentation, filtration, fluidisation, flottation, ...).

Dans un réacteur industriel, les réactions chimiques ne constituent jamais le seul processus à prendre en compte, elles sont toujours en compétition avec des phénomènes de cinétique physique (nature de l'écoulement, phénomènes de transport de la matière et de la chaleur). C'est la raison pour laquelle s'est développé dans les années 1960 le « génie de la réaction chimique » qui a pour objectif de prendre en compte tous les phénomènes qui interviennent simultanément dans les réacteurs industriels.

Dans les années 1980, la discipline génie chimique, initialement créée pour l'industrie du pétrole, la pétrochimie et l'industrie de la chimie minérale s'est étendue à l'ensemble des industries de procédés dans les domaines de l'énergie, l'environnement, la santé et de l'alimentaire pour s'intituler plus logiquement « Génie des Procédés ». Aujourd'hui cette méthodologie d'analyse qui résume à des éléments communs les problèmes les plus divers est même appliquée pour étudier des systèmes non industriels comme le corps humain ou les milieux naturels par exemple [7].

Ainsi, le génie des procédés se caractérise par un ensemble de méthodes et de concepts généraux, applicables à tout procédé de transformation, indépendamment des substances mises en œuvre et de la taille des installations. Plus précisément, il faut mentionner le séquençage du procédé en un enchaînement plus ou moins important d'opérations unitaires où chacune d'entre elles donne lieu à un « corpus » original de connaissances [8].

Au départ, les connaissances de bases étaient presque exclusivement empiriques. Mais très vite, les chercheurs vont développer les outils mathématiques adéquats pour représenter les divers phénomènes rencontrés dans les différentes catégories d'opérations unitaires. Mais, paradoxalement, si cette tendance du génie des procédés à conceptualiser et mathématiser les phénomènes mis en jeu constitue l'identité même de la discipline, une approche simplifiée et très pragmatique permettant une estimation rapide et approchée des performances d'opérations unitaires continue d'exister à travers le développement d'abaques, de « règles du pouce » aussi nombreuses que variées et de méthodes dites de short-cut (méthodes rapides de calcul d'appareillage au moyen d'hypothèses simplificatrices sur le système à traiter).

A l'heure actuelle, la tendance reste la même ; en effet, pour une opération unitaire donnée, différents modes de représentation sont possibles selon le niveau de détail souhaité. Le type de modèle retenu dépend à la fois du niveau de compréhension des phénomènes mis en œuvre et des données expérimentales disponibles, il est également fonction de l'utilisation visée. Ainsi, l'éventail des possibilités s'étend des modèles empiriques basés sur des corrélations établies à partir de valeurs mesurées expérimentalement jusqu'aux modèles intégrant des connaissances théoriques détaillées ; pour ces derniers la difficulté principale résidant dans l'influence des phénomènes moléculaires et des propriétés microscopiques sur la performance macroscopique de l'opération unitaire. C'est pourquoi une méthodologie basée sur l'analyse dimensionnelle, la comparaison de l'importance des différents phénomènes impliqués et la recherche de solutions limites a été développée [9].

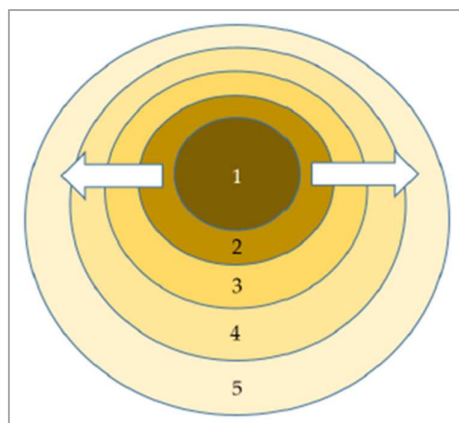


Figure 11. Le modèle de l'oignon en Génie des Procédés – 1/ Réacteur ; 2/ Systèmes de séparation et de recyclage ; 3/ Système de récupération de chaleur ; 4/ Système énergétique ; 5/ Traitements des déchets.

Aujourd'hui, le génie des procédés est vu comme la science qui permet de maîtriser les équations de bilans et les flux de matières et d'énergie ; schématiquement, sa structure peut être assimilée à celle d'un oignon comme représenté sur la figure 11, le cœur étant le réacteur chimique qui assure la transformation de la matière et la frontière avec l'extérieur les traitements de déchets [10].

Au niveau de la recherche fondamentale, ce serait une simplification abusive de considérer le génie des procédés comme une science d'application des sciences dures fondamentales que sont la chimie, la biologie et la physique ; en effet, les sciences de l'ingénieur dont le génie des procédés fait partie ne se placent pas en aval mais bien en parallèle des autres sciences dures [11]. Bien entendu, c'est le chimiste qui, par la maîtrise de la mise en relation de composés actifs prévoit la transformation de la matière alors que l'art « caché » du génie des procédés est de concevoir le procédé de transformation en optimisant la séquence d'opérations unitaires de façon à maximiser le rendement, l'efficacité énergétique et la sûreté. Cette mission d'optimisation relativement à un objectif (économique, environnemental, humain ...) ne situe pas le génie des procédés dans le domaine de la connaissance pure et de la recherche de la « vérité » scientifique mais il est indéniable que les sciences fondamentales et le génie des procédés ne peuvent que mutuellement s'enrichir

compte tenu de la faculté essentielle de ce dernier à intégrer des savoirs. Ainsi du laboratoire de chimie à la conception puis l'optimisation du procédé industriel, il y a nécessairement continuité de pensée et d'action.

Cette intégration des savoirs de sciences fondamentales s'est fait initialement essentiellement autour des objectifs de développement suivants :

- Réduire les frottements au sens thermodynamique du terme : diminuer la vitesse de création d'entropie dans toutes les opérations qui consomment de l'énergie noble.
- Progresser dans le génie de la réaction chimique et le génie des séparations par le développement de nouvelles méthodes et/ou d'opérations unitaires. Ces deux thématiques sont intimement liées puisque, d'une part, un gain sur la sélectivité d'une opération de transformation de la matière génère une économie sur les opérations de séparation situées en aval du réacteur et, d'autre part, un gain en résistance à l'empoisonnement du catalyseur entraîne une économie sur les opérations de séparation/purification situées en amont du réacteur. De même, le développement de technologies de séparation flexibles et efficaces permet de s'affranchir de conditions réactionnelles trop sévères.
- Développer l'approche systémique. Le génie des procédés a été une des premières sciences de l'ingénieur à faire sa révolution systémique qui consiste à abandonner une approche analytique très détaillée des phénomènes pour une vision plus globale des comportements s'appuyant sur des analogies et des relations phénoménologiques. Un exemple d'approche systémique a été donné par Danckwerts [12] qui, en 1953, a introduit la notion de distribution des temps de séjours pour décrire le comportement hydrodynamique des écoulements dans les réacteurs réels ou dans toute autre installation traversée par un fluide en circulation. Il a montré qu'il est possible de rassembler l'essentiel de l'information sur l'écoulement dans une courbe de distribution facilement mesurable avec un traceur, qui indique la fraction de débit de fluide ayant séjourné pendant un temps donné dans le réacteur. Un savoir-faire quant à l'application de cette méthode (qui a, malgré tout, ses limites : régime permanent, fluide incompressible) a par la suite été développé par l'Ecole de Nancy [13] si bien qu'elle est maintenant appliquée dans beaucoup d'autres domaines comme les installations de traitement des eaux ou le génie biomédical. Une telle recherche de simplification est difficile mais a longtemps constitué un axe prioritaire de développement en génie des procédés surtout quand la complexité intrinsèque du système multidisciplinaire étudié défie l'analyse fine. A ce titre, la contribution du génie des procédés au développement de modèles est primordiale à toutes les échelles : des processus moléculaires jusqu'aux grands systèmes (site industriel).

A l'heure actuelle, les axes de recherche et développement en génie des procédés peuvent être classés en trois catégories selon E. SCHAEER et J.C. ANDRE [14], seuls quelques exemples sont présentés dans chaque catégorie :

- Recherche autonome : pour M. SARDIN [15], la grande révolution est dans la conception de procédés flexibles, adaptables, avec un contrôle total des divers processus à tous les niveaux. L'enjeu principal est non seulement la polyvalence des installations, mais

- aussi l'optimisation des procédés à des échelles intermédiaires et non plus à l'échelle maximale la plus économique. C'est l'intensification des procédés qui est recherchée, elle peut être définie comme tout développement de génie chimique qui conduit à une technologie nettement plus petite, plus propre et plus écoénergétique. Elle est basée sur trois principes fondamentaux visant à optimiser la transformation chimique en étant au plus près des événements intra- et intermoléculaires : 1/ Assurer à chaque molécule un traitement identique, 2/ Réduire les limitations dues aux transferts, 3/ Rechercher les effets de synergie entre phénomènes et/ou opérations. Son application aboutit généralement à la multifonctionnalité et/ou à l'hybridation d'opérations unitaires et a conduit notamment à de nombreux projets de développement sur les réacteurs microstructurés, la microfluidique et la fabrication additive.
- Recherche stimulée par l'externe : ce type de recherche est guidé par l'évolution des autres disciplines comme la chimie, le génie des produits (le génie des procédés reste malgré tout centré sur le couple procédé-produit), les biotechnologies et les matériaux sans oublier l'impact du développement du numérique. Par exemple, à l'échelle de l'acte chimique, de nouvelles voies de synthèse sont explorées, elles sont issues d'une chimie douce, sans solvant, spécifiquement catalysée, et aux réactifs biosourcés et/ou recyclés, où sont privilégiées les voies minimisant les sous-produits non-valorisables. C'est le cas de la biocatalyse, qui met en œuvre des enzymes et conduit à des procédés plus économes en énergie, minimisant la production de réactifs toxiques et de déchets.
 - Recherche en réponse aux questions de société. Depuis la fin des années 1980, le génie des procédés a fait face à un changement de contexte avec l'apparition de la notion de développement durable qui vise à réconcilier efficacité économique, justice sociale et conservation de la nature. Ainsi, cette science de l'ingénieur est devenue un protagoniste incontournable du développement durable, ce qui s'est traduit, d'une part, par une conception de produits et de procédés permettant d'éliminer ou au moins de réduire l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses et, d'autre part, par la réduction et la prévention de la pollution à la source, la minimisation des risques et la maximisation de l'efficacité énergétique.

Pour conclure en tenant compte du fait que les thématiques sur le renouveau industriel et l'usine de procédé du futur se sont installées dans le monde académique et dans le monde industriel, il s'agit essentiellement de concevoir des procédés intensifiés, flexibles et modulables, de prendre en compte les demandes sociétales, de modéliser les différentes échelles du procédé pour l'optimiser et pour mieux le contrôler, d'intégrer les nouveaux outils numériques et connectés, de reconfigurer les unités de production en pensant à la dualité des gros sites de production centralisés versus les petits sites délocalisés, flexibles et facilement reconfigurables [16]. Finalement, il est envisagé d'aller vers une complète maîtrise, à la fois des unités et de la qualité des produits, dans une optique de circularité de la matière épargnant la ressource.

10.2 La simulation de procédés en régime stationnaire

« Les sciences n'essaient pas d'expliquer ; c'est tout juste si elles tentent d'interpréter ; elles font essentiellement des modèles. Par modèle, on entend une construction mathématique qui, à l'aide de certaines interprétations verbales, décrit les phénomènes observés. La justification d'une telle construction mathématique réside uniquement et précisément dans le fait qu'elle est censée fonctionner. »

J. VON NEUMANN (1947)

Mon premier axe de recherche, tant du point de vue chronologique que par l'importance centrale qu'il revêt dans mon parcours, a été la simulation de procédés en régime stationnaire.

Compréhension des lois de l'Univers à travers le langage mathématique

Depuis le XVII^{ème} siècle, la démarche de la physique consiste, pour la compréhension d'un système, à intercaler une description mathématique de ce système entre ce système et soi, cette méthodologie permet de transposer les questions posées à propos d'un système en questions mathématiques. Ce dialogue entre les mathématiques et la physique a joué un rôle moteur dans le développement de ces derniers, le point essentiel n'étant pas que tel ou tel résultat mathématique ait trouvé une application en physique mais que la démarche mathématique se soit révélée être celle qui permette de comprendre les phénomènes. A. EINSTEIN n'a-t-il pas dit : « *Comment est-il possible que les mathématiques, nées de la pensée humaine et indépendantes de l'expérience, soient si admirablement appropriés à la description des objets réels ?* ». De même J.C. MAXWELL à propos des mathématiques : « *La structure du langage mathématique reflète les structures cachées de la physique (atomes, trous noirs, ondes radio). Le seul moyen d'appréhender la réalité directement est de l'imaginer mathématiquement* ». Ainsi au XVII^{ème} siècle, la physique était la seule science qui avait engagé ce dialogue avec les mathématiques, d'ailleurs même au début du XX^{ème} siècle, elle était encore considérée comme la seule science ; en effet, pour E. RUTHERFORD, en science il n'y avait que la physique, le reste relevant de la collection de timbres.

C'est au cours de la seconde moitié du XX^{ème} siècle que la méthode mathématique s'est déployée dans plusieurs autres domaines scientifiques et notamment la biologie qui jusqu'alors souffrait d'absence de formalisation mathématique. Depuis cette période, la biologie a entrepris un important mouvement de mathématisation, par exemple à propos du séquençage du génome de nombreuses espèces. Cependant, si la mathématisation de la physique consiste principalement à mettre les phénomènes physiques en équations en décrivant les relations entre grandeurs par des équations fonctionnelles et notamment des équations algèbro-différentielles, la formalisation des phénomènes biologiques consiste à décrire des relations sous forme d'algorithme (ensemble d'opérations ordonné et fini devant être suivi dans l'ordre pour résoudre un problème). Ainsi, les phénomènes biologiques et physiques ne se mathématisent pas avec les mêmes outils [17].

Quant à la chimie, cette discipline préfère le langage des réactions « équations » chimiques qui ne sont assurément pas des équations mais plutôt des règles de réécriture, c'est-à-dire des algorithmes.

Finalement, intercaler une description mathématique entre le phénomène à étudier et soi a conduit à une méthode de résolution en deux étapes :

- Modélisation/Formalisation du système par une description mathématique qui conduit, selon la nature du modèle (de connaissance ou empirique, déterministe ou stochastique, linéaire ou non linéaire, continu ou discret, dynamique ou stationnaire) à un système d'équations algébriques linéaires ou non linéaires, algébro-différentielles ou aux dérivées partielles.
- Résolution du problème reformulé dans le cadre mathématique construit à l'aide de méthodes numériques appropriées.

Cette façon de procéder est en réalité à la base de la troisième époque de la recherche scientifique. En effet, il est possible de distinguer au moins trois âges de la recherche : celui de la recherche contemplative, celui de la recherche interventionniste et celui de la recherche sur ordinateur. Plus précisément, de l'Antiquité au Moyen-Âge, le chercheur n'agissait pas sur le monde, il l'observait (éventuellement le goûtait) puis il le pensait. A partir de la Renaissance, le chercheur ne se limite plus à un examen, il procède à des expérimentations ; il construit des dispositifs matériels avec lesquels il stimule le réel dans des conditions bien définies puis il confronte les phénomènes qu'il a provoqués avec ceux que sa théorie anticipait de façon soit à la valider soit à la remettre en question. Depuis une quarantaine d'années et l'avènement des ordinateurs, on passe de la stimulation de la nature à sa simulation en reproduisant le réel avec une séquence d'opérations logiques. Ce nouveau type d'expériences virtuelles fait appel à deux démarches différentes : la validation d'hypothèses scientifiques sur de grandes quantités de données préenregistrées et la reproduction de phénomènes par simulation numérique [17]. C'est cette dernière méthodologie, le plus souvent dans le cadre particulier du régime stationnaire, que j'ai mise en œuvre durant les différents projets de recherche que j'ai menés.

Comme indiqué précédemment, bien avant leur avènement, dès le XIX^{ème} siècle, les modèles ont généré beaucoup d'espérance et d'optimisme comme le confirme cette affirmation de P. S. LAPLACE [18] : « *Nous pouvons considérer l'état actuel de l'univers comme l'effet de son passé et la cause de son avenir. Une intelligence qui, à un instant donné, connaîtrait toutes les forces dont la nature est animée, la position respective des êtres qui la composent, si d'ailleurs elle était assez vaste pour soumettre ces données à l'analyse, il embrasserait dans la même formule les mouvements des plus grands corps de l'univers et ceux du plus léger atome. Rien ne serait incertain pour elle et l'avenir comme le passé seraient présents à ses yeux* ». En réalité, l'opinion de P.S. LAPLACE reflétait une période d'optimisme dans la science qui tendait à assimiler le modèle à la vérité alors qu'un modèle est rarement vrai. Il ignorait peut-être que la solution d'un système d'équations différentielles peut, d'une part, ne pas s'exprimer sous forme d'une formule explicite, et, d'autre part, être très sensible à de petites perturbations des conditions initiales.

Au fond, un modèle n'a pas besoin d'être exact pour être utile. Comme l'ont dit G.E.P. Box et N.R. DRAPER [19] : « *Fondamentalement, tous les modèles sont faux, certains sont utiles* ». De plus, E. LEE en 2016 en soulignant l'importance des modèles et de leurs diverses utilisations dans les sciences et l'ingénierie énonce [20] : « *Si le modèle ne décrit pas la réalité, alors pour un scientifique, le modèle est erroné, mais pour un ingénieur, la réalité construite est erronée !* ». Si nous voulons comprendre si un modèle et sa réalité correspondent, la simulation est l'une des

nombreuses techniques qui peuvent aider à comprendre la complexité. Par conséquent, en science, la valeur d'un modèle réside dans la façon dont son comportement correspond à celui du système physique réel alors qu'en ingénierie, la valeur d'un équipement représentant une opération unitaire réside dans la façon dont son comportement correspond à celui du modèle.

Les différents types de modèles en génie des procédés

Comme spécifié antérieurement, les modèles de simulation sont désormais de plus en plus utilisés en recherche et développement. M. MINSKY en 1965 donnait comme définition d'un modèle [21] : « *A est un modèle de B si un observateur peut utiliser A pour répondre aux questions qui l'intéressent à propos de B* ». Cependant, le chercheur s'attache à étudier des phénomènes précis dans le cadre restreint qui l'intéresse. Il ne peut d'ailleurs procéder autrement puisque la construction de modèles, dont la valeur est directement liée à leur plus ou moins bon accord avec l'expérience, repose forcément sur des approximations et donc une ignorance, délibérée ou non, de certains phénomènes. D'où la définition d'un modèle écrite par W. MARQUARDT [22] en 1995 : « *Abstraction de la réalité qui représente quelques aspects du vrai phénomène ou processus considérés comme importants par le modélisateur* ». Plus spécifiquement, en génie des procédés, un modèle peut être considéré comme une représentation mathématique (M) d'un système physique (S) pour un but spécifique (B) et une expérience (E).

Cette action d'établir une représentation mathématique d'un phénomène ou d'un équipement peut être réalisée à différentes échelles : phénomène physique élémentaire (équilibre entre phases, cinétique chimique, transfert de masse ou de chaleur, ...), fonctionnement d'un équipement (réacteur, colonne à distiller, échangeur de chaleur, ...), fonctionnement d'un procédé. Ainsi, une des difficultés de cette méthode d'étude, qui consiste à remplacer un phénomène ou un système à étudier par un modèle ayant un comportement semblable, concerne l'intégration des différentes échelles (phénomène physique ou chimique élémentaire, équipement, procédé, site de production) au sein d'un même environnement. En réalité, dans la majorité des cas, aucune application ne peut objectivement prétendre maîtriser parfaitement la représentation de tous les éléments constitutifs d'un procédé de production. Les chercheurs souhaitent avant tout utiliser les meilleurs éléments de calcul disponibles afin de pouvoir appuyer leurs décisions sur des résultats de simulation fiables et pertinents. Ils ont le choix entre recourir à différents éditeurs de logiciels de simulation pour cumuler les points forts des uns et palier les faiblesses des autres, adapter un logiciel standard à leur problème spécifique ou développer en interne leur propre outil de simulation, cette dernière option étant généralement coûteuse et posant les problèmes classiques de maintenance et de pérennité du modèle.

Les principaux enjeux de la simulation comprennent l'acquisition d'information de source valide sur une sélection pertinente des phénomènes clés, l'utilisation d'approximations et d'hypothèses simplificatrices, ainsi que la fidélité des résultats à la réalité expérimentale. Les procédures et les protocoles de vérification et de validation des modèles sont un domaine permanent d'études universitaires de recherche et de développement.

En outre, une description de plus en plus fine est nécessaire, elle est liée au progrès des moyens d'investigation expérimentaux et des outils de calcul (tant mathématiques que numériques), ainsi qu'à une exigence croissante au niveau des applications. Cependant, le type de modèle que l'on cherche à établir dépend essentiellement de l'objectif poursuivi et de l'utilisation que l'on souhaite en faire. Aussi, pour une opération unitaire donnée, il

n'existe pas un modèle de représentation mais plusieurs modèles possibles, plus ou moins détaillés suivant l'objectif fixé.

En effet, toute opération de transformation de matière première résulte de la combinaison d'un très grand nombre de processus élémentaires (réactions chimiques, transport et transfert de matière ; transformation, transfert et transport d'énergies) ; l'état d'un tel système est alors défini par des dizaines, voire des centaines de variables reliées entre elles par un nombre comparable de contraintes. La modélisation rigoureuse d'un tel système peut être réalisée avec un modèle de connaissance pure basé uniquement sur la connaissance théorique du système. Ce type de modèle rend explicite la nature des couplages des phénomènes, et quantifie clairement l'intensité de ces derniers. Il s'appuie essentiellement sur les lois fondamentales de la physique et de la chimie. Ces modèles sont souvent complexes et longs à développer, parfois difficile à simuler, mais présentent néanmoins les avantages suivants : un domaine d'extrapolation étendu, une cohérence scientifique, un nombre limité de paramètres à identifier.

A l'extrême opposé de ce modèle de connaissance complet présenté ci-dessus, se trouvent les modèles empiriques ou modèles comportementaux, basés uniquement sur l'information expérimentale. Pour ces derniers, il s'agit de réduire la « compréhension » du système étudié à la plus simple expression possible (quelques coefficients par variable). Il ne s'agit pas de traduire une intuition physique en langage mathématique mais plutôt de forcer une expression mathématique à obéir à des observations expérimentales. Les principaux inconvénients de ces modèles sont, d'une part, la nécessité de données expérimentales de qualité en quantité importante et, d'autre part, leur faible caractère prédictif en dehors du domaine sur lequel l'apprentissage a été réalisé. Ils garantissent en revanche une très bonne représentation du système localement.

Entre le modèle de connaissance complète et le modèle empirique se placent tous les modèles de complexité intermédiaire appelés encore modèles de compromis ou modèles phénoménologiques. Il s'agit alors de dégager des lois physico-chimiques générales combinées à des règles comportementales pour représenter certains phénomènes, soit par manque de connaissance soit par souci de simplification de la résolution. Ces modèles permettent de substituer une corrélation empirique à une loi physique, par exemple pour représenter l'hydrodynamique d'un écoulement par une corrélation de perte de charge ou par la formulation d'hypothèses de comportements idéaux (écoulement piston, cuve parfaitement agitée). En réalité, ce sont les objectifs de la simulation qui vont conditionner le degré de complexité d'un modèle phénoménologique et notamment le domaine de variabilité des conditions opératoires (température, pression débits, compositions) et l'erreur tolérable par rapport à la réalité expérimentale.

Les trois types de modèles sont présentés sur la figure 12.

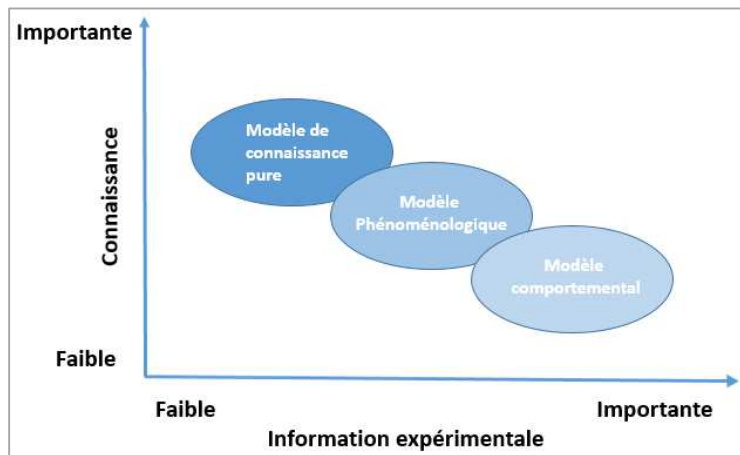


Figure 12. Différents types de modèle en génie des procédés.

Il est clair que le besoin en données expérimentales est croissant quand on passe d'un modèle de connaissance à un modèle phénoménologique, puis à un modèle comportemental.

Par conséquent, au niveau du procédé, différents modèles sont développés pour répondre aux objectifs visés lors de chaque étape du cycle de vie du procédé, ils apparaissent ainsi comme des compléments indispensables à l'expérimentation :

- Etudes préliminaires au laboratoire (cinétiques, équilibres entre phases, ...).
- Conception et dimensionnement des procédés.
- Démarrage des installations, formation et entraînement des opérateurs.
- Analyse et optimisation du fonctionnement,
- Evaluation de modifications, dégoulottage (augmentation de capacité, adaptation à un nouveau contexte industriel ou à une nouvelle réglementation).
- Conduite et supervision de l'unité industrielle.
- Arrêt, démantèlement.

Equations et résolution des modèles de génie des procédés

Comme précisé dans l'introduction de cette section, tout procédé industriel peut être considéré comme un système, il est lui-même décomposable en sous-systèmes ou plus précisément en une séquence d'opérations unitaires de génie chimique disposées en série et/ou en parallèle avec recyclage ou non de matière et/ou d'énergies et/ou d'informations. Le modèle mathématique de simulation en régime stationnaire de ce type de procédé est constitué de différentes catégories d'équations qui sont présentées ci-dessous. En réalité, le système est traversé par des flux de diverses extensités, ce terme emprunté à la thermodynamique, désigne toutes les grandeurs mesurables qui entrent et/ou qui sortent du système et qui sont de nature matérielle, énergétique ou informationnelle.

Ainsi, les courants d'un modèle caractérisent les flux de matière, d'énergie et d'information qui circulent entre les différentes opérations unitaires du procédé. Le courant matière représente le flux de matière qui circule entre deux unités. Le courant énergie correspond soit à un transfert thermique (puissance thermique) entre deux fluides au travers d'une paroi d'échange, soit à un transfert de puissance mécanique par l'intermédiaire d'un arbre qui relie,

par exemple, une turbine à un compresseur. Enfin, le courant d'information représente toute information, autre que matière et énergie, qui est transférée d'une unité à une autre.

Généralement pour définir un « courant énergie » ou « courant d'information », une seule variable est utilisée, par exemple une quantité de chaleur pour un courant énergie et une valeur de température pour un courant d'information. Cependant, pour éviter de transgresser le second principe de la thermodynamique, il est souhaitable d'ajouter à la définition d'un flux thermique son niveau énergétique. Quant à la définition des courants matière, la question à laquelle il faut répondre est : quel est le nombre minimal de variables indépendantes permettant de définir un courant matière sans aucune ambiguïté ? La réponse à cette question est basée sur le théorème de DUHEM énoncé par PRIGOGINE et DEFAY [23] : « *Quel que soit le nombre de phases, de constituants ou de réactions chimiques, l'état d'équilibre d'un système fermé, pour lequel nous connaissons les masses initiales totales de chaque constituant, est complètement déterminé par deux variables indépendantes* ». En réalité, un courant matière caractérisé par une quantité de matière par unité de temps et renfermant N constituants peut être assimilé à un système fermé. L'application de ce théorème fournit alors le nombre de $(N + 2)$ variables indépendantes qui définissent sans équivoque un courant matière. Il est d'usage de retenir les débits molaires partiels des N constituants, la température (ou enthalpie) et la pression.

Les équations représentatives des opérations unitaires peuvent être classées en trois catégories.

1. Les équations de conservation qui expriment la conservation d'une extensité (grandeur extensive) sur un volume spécifié.
 - Conservation de la masse (équation de continuité) : il faut rappeler que A. L. LAVOISIER a démontré le premier l'intérêt de choisir les frontières d'un système et d'y réaliser un bilan matière ; à ce titre, il peut être considéré comme un pionnier du génie des procédés.
 - Conservation de l'énergie (1^{er} principe de la thermodynamique).
 - Conservation de la quantité de mouvement (équation de NAVIER STOCKES).
2. Les équations constitutives qui établissent un lien entre les grandeurs extensives et les grandeurs intensives.
 - Equations de vitesse exprimant le sens et la vitesse d'évolution du système (cinétique des phénomènes physiques et chimiques) : en réalité tout phénomène d'évolution des extensités (matière, énergie et information) peut être représenté comme une combinaison de trois processus élémentaires a) Le transport au sein d'une phase (moléculaire ou turbulent), b) Le transport d'une phase à une autre, c) La transformation (chimique ou physique, qui pour la matière décrit les transformations granulaires (broyage, agglomération, dispersion de bulles ou de gouttelettes, coalescence, émulsification, ...)).
 - Equations d'état et modèles thermodynamiques qui permettent de calculer les propriétés thermodynamiques du système en fonction des grandeurs intensives.
 - Corrélations : par exemple, l'équation de bilan de quantité de mouvement peut être remplacée par une corrélation donnant la perte de charge dans l'équipement en fonction du débit de passage ; définition des indicateurs de performances du procédé.

3. Les équations de contraintes.

- Equations de fermeture qui fixent une variable à partir d'autres variables : par exemple, la somme des fractions molaires égale à un.
- Equations d'équilibre physique (de phases ou d'adsorption) ou chimique : minimum de l'énergie libre de Gibbs du système considéré. Ou encore spécification de l'écart à l'équilibre chimique d'une réaction donnée.
- Conditions aux limites homogènes (symétries du système ou invariance d'une variable) ou hétérogènes (bilans aux interfaces).
- Contraintes mathématiques liées au contrôle ou à différents modes de calcul de l'unité : spécifications fixées de façon à ce que la somme du nombre d'équations et du nombre de spécifications soit égale au nombre de variables du système (la matrice d'incidence doit être carrée).

A ces équations, il faut ajouter, au niveau du procédé, celles qui relient les opérations unitaires entre elles : les équations de liaisons appelées encore équations de connexion qui permettent de caractériser la structure du procédé à simuler par les connexions matière, énergie ou informationnelle entre les différentes opérations unitaires du procédé (par exemple, le flux de sortie d'un échangeur est le flux d'entrée d'un réacteur).

Il faut ajouter également des équations de contraintes globales caractérisant, d'une par les contraintes dues aux différents recyclages de matière et d'énergies dans le procédé, et, d'autre part, les spécifications liées à l'optimisation globale du procédé (par exemple, maximisation de la production, les variables manipulées étant définies par l'utilisateur).

Bien entendu, les systèmes d'équations (systèmes algébriques, systèmes algébro-différentiels, ...) ainsi générés doivent être résolus à l'aide d'algorithmes de résolutions. Pour cela, deux grandes approches sont possibles :

- L'approche dite globale par résolution simultanée de l'ensemble des équations du modèle de procédé (équations des opérations unitaires, équations de spécification liées à l'optimisation du procédé et les équations liées aux différents flux recyclés) sont traitées simultanément par un solveur adapté aux systèmes d'équations de grandes tailles. Les principaux avantages de cette approche par rapport à la suivante sont : une grande souplesse, une rapidité de convergence, le traitement des spécifications au même niveau (flowsheet) que les équations des opérations unitaires et la possibilité d'utiliser les dérivées analytiques des équations. Les inconvénients sont une robustesse moindre, l'initialisation de toutes les variables à calculer et une plus grande difficulté à identifier les sources d'erreurs.
- L'approche séquentielle modulaire qui suppose que tous les flux de sortie (flux matière, d'énergie thermique ou mécanique, d'information) d'une opération unitaire peuvent être calculés en connaissant les flux d'entrée et les paramètres de l'opération, chaque opération unitaire est ainsi calculée de façon autonome. Tous les flux recyclés sont calculés en fixant une estimation puis en itérant. En réalité, dans les cas avec des recyclages multiples, les flux coupés sont choisis d'après la méthode de Motard (1972) [24] qui permet de définir la séquence de calcul, elle consiste principalement à couper le flux intervenant dans le plus grand nombre de cycles ; pour le trouver, il faut utiliser les règles suivantes en revenant à la première chaque fois qu'une règle aura été utilisée : a) Créer une liste de flux et de leurs antérieurs, b)

Supprimer les flux qui n'ont pas d'antérieurs, c) Remplacer par leur antérieur les flux qui n'en n'ont qu'un, d) Couper les boucles fermées sur un nœud, e) Couper le flux qui a le plus de flux successeurs. Les principaux avantages de cette approche par rapport à la précédente sont une définition du problème qui suit un chemin naturel, les calculs suivent le sens physique des transports de matière, une meilleure robustesse, une détection des problèmes plus aisée. En revanche, le traitement des spécifications au niveau du schéma global du procédé (dans le cas d'une optimisation par exemple) est plus délicat que dans le cas précédent ; en effet, au cours des itérations du calcul d'optimisation, il peut arriver qu'une opération unitaire se trouve dans des conditions dans lesquelles son calcul ne converge pas.

Une approche hybride des deux précédentes appelée approche modulaire simultanée est également possible, les opérations unitaires sont alors calculées de façon séquentielle comme dans l'approche séquentielle modulaire tandis que les équations de contraintes globales caractérisant les spécifications liées à l'optimisation globale du procédé et les équations liées aux différents flux coupés sont traitées de façon simultanée si bien que, contrairement à l'approche modulaire séquentielle qui présente trois niveaux de résolution (1^{er} niveau : résolution de l'opération unitaire ; 2^{ème} niveau : résolution du procédé en tenant compte des coupures ; 3^{ème} niveau : résolution de l'optimisation sous contraintes), cette approche hybride n'en contient que deux, l'approche globale n'en comportant qu'un seul.

Les principales méthodes de résolution utilisées tant pour calculer une opération unitaire qu'un modèle global de procédé sont : la méthode de NEWTON-RAPHSON, les méthodes Quasi-linéaires (Méthode de substitution successive, Méthode de WEGSTEIN, Méthode de la valeur propre dominante) [25], les méthodes de Quasi – NEWTON (Méthode de SCHUBERT (1970) [26], Méthode de BROYDEN (adaptée pour les matrices creuses, 1965)) [27]. C'est cette dernière qui est généralement la méthode prise par défaut par les simulateurs commerciaux, car elle fournit le meilleur compromis entre fiabilité et rapidité de convergence pour résoudre les problèmes de conception. Néanmoins, l'analyse du cas étudié peut permettre également d'utiliser la méthode qui semble la plus adaptée.

Méthodologie d'utilisation des modèles de génie des procédés

La méthodologie d'utilisation d'un modèle de procédé s'inscrit dans une approche plus générale globalement décrite sur la figure 13. En effet, que ce soit dans le cadre du revamping ou du dégoulottage d'un procédé industriel, d'un changement d'objectif (par exemple, pureté du produit recherché plus élevée) ou de l'étude du changement d'échelle à partir d'une installation pilote, les étapes restent les mêmes.

La première étape consiste à collecter des mesures cohérentes, fiables et en nombre suffisant de façon à pouvoir établir des bilans matière et énergie. Cependant, les mesures brutes ne sont généralement pas suffisamment précises. Elles sont affectées par des erreurs aléatoires ou systématiques, dues à la dérive des capteurs, aux erreurs d'étalonnage, aux dysfonctionnements des instruments, aux fuites éventuelles. C'est pourquoi une étape de validation et de réconciliation est nécessaire.

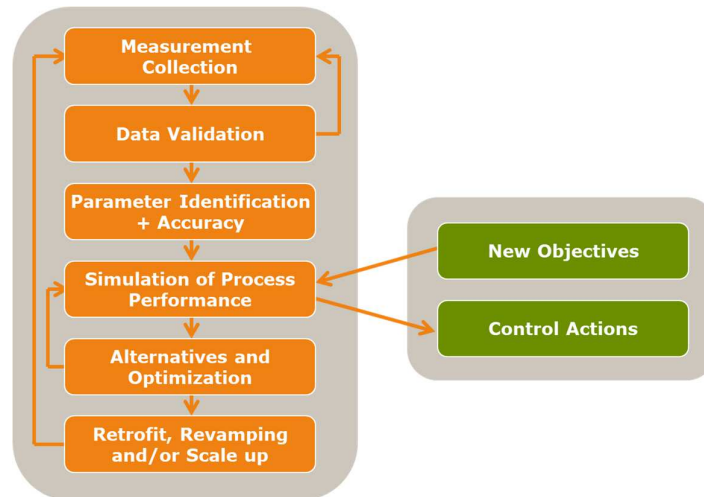


Figure 13. Méthodologie appliquée pour la simulation d’une unité pilote ou industrielle.

L'objectif de la validation de données est de réconcilier les contradictions entre les mesures et les contraintes que représentent les bilans matière et énergie, d'estimer les « vraies » valeurs des variables mesurées, de détecter les erreurs sévères et de quantifier certaines variables non mesurées. On peut ainsi obtenir les données de procédé les plus probables avec une précision et une fiabilité élevées, qui permettent de dresser des bilans cohérents.

L'étape de réconciliation des données mesurées sera plus particulièrement décrite dans la section dédiée à ce sujet, il s'agit d'obtenir, à partir des valeurs mesurées et de leurs incertitudes, les valeurs les plus probables (appelée valeurs réconciliées) satisfaisant les contraintes du procédé, à savoir les bilans matière et thermique et les conditions d'équilibres thermodynamiques.

L'étape d'identification des paramètres du modèle, quant à elle, consiste, par exemple, à ajuster les facteurs d'efficacité du modèle cinétique retenu correspondant aux réactions et au catalyseur mis en œuvre afin de reproduire les valeurs réconciliées correspondant à un jeu de données mesurées et de vérifier sur d'autres jeux de données indépendants que les paramètres ajustés permettent de reproduire correctement ces données réconciliées correspondant à des conditions opératoires voisines. Cette étape est en réalité une optimisation multi-variables dont l'objectif est de minimiser la somme des carrés des écarts entre les valeurs réconciliées et les valeurs calculées par le modèle, les variables manipulées étant les facteurs d'efficacité de chacune des réactions prises en compte dans le mécanisme réactionnel.

Plus généralement, l'identification des paramètres du modèle peut être réalisée avec deux objectifs différents :

- Estimer des paramètres pour les interpréter en tant que grandeurs physiques.
- Estimer des paramètres permettant d'avoir une représentation fidèle du système sans chercher à en interpréter les valeurs.

Dans le premier cas, certaines conditions sont nécessaires pour que les résultats correspondent à des grandeurs physiques. Il s'agit notamment que le modèle soit exact et que l'estimateur utilisé soit non biaisé. C'est seulement dans ce cas que l'on peut espérer

que les grandeurs estimées correspondent bien à des grandeurs physiques et que les régions de confiance représentent effectivement des régions où les vraies grandeurs physiques pourraient se trouver.

Lorsque le modèle est identifiable, il faut s'interroger sur la possibilité d'obtenir les valeurs de ses paramètres à partir des données disponibles : sont-elles suffisantes en nature, en quantité et en qualité ? Si la réponse est non, peut-on déterminer les valeurs d'un sous ensemble de ces paramètres, et lequel ? De la même façon, il faudra définir le jeu de données permettant la validation du modèle, cette dernière consistant à tester l'adéquation de celui-ci avec un jeu de données différent de celui utilisé pour l'identification.

Ainsi, une fois les valeurs des paramètres estimables déterminées (par une méthode d'optimisation adaptée minimisant la somme des carrés des écarts à l'expérience), il est préférable de connaître le degré de confiance que l'on peut accorder à cette valeur. Il faut donc déterminer l'intervalle de variation du ou des paramètres, via des intervalles ou des régions de confiance. Pour que l'ajustement soit de qualité, il est nécessaire que les résidus soient indépendants et distribués comme les incertitudes réconciliées.

Dans tous les cas, pour élaborer un modèle, il sera préférable de commencer par tester des modèles simples, puis ajouter progressivement la complexité jusqu'au niveau requis. En effet, débiter avec un modèle plus complexe, ce dernier comportant un nombre important de paramètres, augmente les degrés de liberté et par conséquent permet d'obtenir des ajustements de meilleure qualité mais souvent au détriment du sens physique des valeurs obtenues pour les paramètres.

Quand le modèle permet de reproduire correctement le fonctionnement de l'unité pilote ou industrielle, il est alors possible de simuler des modifications envisagées tout en gardant à l'esprit le domaine de validité du modèle. En revanche, lorsque ce n'est pas le cas, il peut être nécessaire d'envisager des campagnes de mesures au laboratoire pour obtenir des valeurs expérimentales plus fiables concernant par exemple, les équilibres de phases ou les paramètres cinétiques des réactions.

Le modèle ainsi développé et utilisé, se pose la question de sa pérennisation et de sa maintenance. En effet, il peut être nécessaire de l'adapter au cours du cycle de vie du procédé pour prendre en compte le vieillissement du catalyseur, un changement de topologie ou de consigne, ou pour mieux représenter un phénomène par exemple. Néanmoins, ce modèle qui peut être qualifié de modèle de référence puisqu'il reproduira au mieux l'état réel du procédé au fil du cycle de vie de ce dernier, peut s'avérer trop complexe pour certaines applications et il est alors nécessaire de le « réduire » par des approximations permettant d'extraire le comportement pertinent pour l'application recherchée. Les techniques de réduction des modèles de référence sont établies sur deux exigences primordiales imposées au modèle réduit [28] :

- Extraction du modèle du comportement particulier pertinent pour l'application.
- Diminution de la complexité du modèle pour permettre des simulations plus rapides (modélisation approximative par corrélation des résultats du modèle de référence, restriction de la fenêtre de fonctionnement réelle).

Retour d'expérience et Perspectives

L'utilisation de modèles dans toutes les phases du développement des procédés étant de plus en plus intensive, cet accroissement de la demande en simulation a eu comme contrepartie un accroissement équivalent du nombre de logiciels de simulation, de plus en plus sophistiqués, et de sources nombreuses et variées. Ainsi, des programmes de modélisation de procédés ont été réalisés par des fournisseurs de logiciels ou de systèmes de contrôle-commande, des laboratoires universitaires et des groupes de modélisation internes aux sociétés opératrices de procédés. Certains de ces logiciels présentent des fonctions précises et bien définies comme, par exemple, le calcul de propriétés thermodynamiques (équilibre de phases, masse volumique, ...), la simulation d'une opération unitaire. D'autres logiciels sont des environnements généraux destinés à faciliter la création de modèles, soit à partir de principes fondamentaux, soit à partir de bibliothèques de modèles existants, soit les deux. Ils permettent ensuite d'effectuer un ensemble de tâches autour du modèle créé, comme la simulation, l'identification paramétrique et l'optimisation. Cette deuxième catégorie de logiciels incorpore, en général, plusieurs programmes à une bibliothèque de programmes de la première catégorie. La bibliothèque de programmes se décompose en deux parties : la première contient les méthodes de calcul des propriétés physiques et thermodynamiques des mélanges ; elles font appel à des bases de données qui rassemblent les propriétés physiques des corps purs et les paramètres d'interaction binaires associés aux modèles caractérisant la non-idéalité des mélanges, la deuxième rassemble les modèles des opérations unitaires (distillation, séparateurs de phases, échangeurs de chaleur, réacteurs, pompe, compresseur...) et des algorithmes de résolutions. La richesse de cette bibliothèque de modules est un critère de comparaison entre les différents produits commerciaux. La distinction entre ces deux catégories de logiciels, qui n'est cependant pas toujours aussi nette, est importante pour comprendre la suite de cette section. La première catégorie regroupant à la fois les méthodes de calculs de propriétés physiques et thermodynamiques, les modèles d'opérations unitaires et les solveurs numériques, sera désignée par « Composants de Modélisation de Procédés » (CMP), appelés aussi modules, et la deuxième par « Environnements de Modélisation de Procédés » (EMP). Les EMPs peuvent mettre en œuvre l'une ou l'autre des trois méthodes usuelles de résolution : séquentielle modulaire, par résolution simultanée et l'approche hybride.

Cette offre large en logiciels d'aide à l'ingénierie de procédés (en anglais, CAPE, Computer-Aided Process Engineering), est bien entendu un facteur positif pour l'industrie de procédés, et a déjà conduit à des bénéfices importants pour les utilisateurs. L'expérience acquise autour de ces outils permet de faire un certain nombre de constatations conduisant à des propositions d'amélioration des simulateurs commerciaux existants :

- La prochaine révolution consistera à traiter les espèces à l'état solide dans les simulateurs de procédés ; en effet très peu d'EMP et de CMP commerciaux gèrent les espèces à l'état solide même si des modèles de calcul d'équilibre thermochimique par minimisation de l'équilibre de GIBBS avec prise en compte d'un réactif ou d'un produit à l'état solide existent.
 - Peu de base de données de propriétés de corps purs à l'état solide (corps purs, catalyseurs).
 - Pas de modèles thermodynamiques implémentés pour représenter les solutions solides.
 - Très peu de modèles d'opérations unitaires traitant des espèces à l'état solide.

- Savoir-faire actuel : vérification à posteriori de la présence d'espèces solide pour des conditions opératoires déjà calculées (par exemple pour la formation de carbone) par comparaison avec des valeurs expérimentales ou avec des modèles spécifiques dédiés et parfois très simples (solution idéale, solide pur).
- Intégrer aux simulateurs de procédés une méthode permettant de calculer l'impact de la propagation de l'incertitude du modèle thermodynamique sur les résultats de simulation, pour cela il est nécessaire de connaître l'incertitude du modèle thermodynamique sur toutes les propriétés calculées. La connaissance de cette information permettrait de mieux définir les marges de dimensionnement d'une unité industrielle, le surdimensionnement n'étant que la rançon d'une certaine ignorance.
- Absence de base de données de modèles de cinétique intrinsèque pour des réactions en phase gazeuse catalysées par un solide alors que des bases existent pour la cinétique des réactions en phase gazeuse homogène. Les lois cinétiques sont à la fois beaucoup plus diverses, moins publiées et moins tabulées que les propriétés thermodynamiques : il n'est pas possible de proposer actuellement une bibliothèque suffisamment fournie en cinétiques de réactions afin de couvrir un nombre suffisant de loi de vitesses pour qu'une fraction significative des utilisateurs puisse s'en contenter.
- Introduire dans les modèles « macroscopiques » les résultats obtenus à l'échelle microscopique pour mieux appréhender, comprendre, contrôler le comportement d'un système au niveau macroscopique.
 - Une des faiblesses principales des modèles d'opérations unitaires actuels est de ne pas ou peu tenir compte de l'hydrodynamique et de toutes ses conséquences sur les coefficients de transfert et autres phénomènes de couplage ; en effet, dans les modèles de réacteurs par exemple, seuls des comportements idéaux comme l'écoulement piston et le mélange parfaitement agité sont généralement considérés. Les résultats de la mécanique des fluides (Computational Fluid Dynamics, CFD) doivent pouvoir être exploités au niveau des modèles d'opérations unitaires afin : a) De permettre de valider les hypothèses du modèle sur l'hydrodynamique (par exemple, calage d'un modèle d'opération unitaire 1D sur des résultats obtenus par CFD en 3D) ; b) D'aider à la détermination des schémas hydrodynamiques à l'échelle macroscopique, par exemple, proposer une compartimentation de la colonne à distiller ou du réacteur pour représenter au mieux une hydrodynamique non « idéale ».
 - Les progrès récents obtenus dans la connaissance du schéma complexe des réactions par catalyse hétérogène : étapes chimiques mais aussi étapes physiques, et leur implication dans la cinétique des réactions doit pouvoir se traduire dans les modèles cinétiques « simplifiés » utilisés dans les simulateurs. De même, en cinétique en phase gazeuse homogène, il peut être intéressant de traduire en modèle cinétique simplifié ou « réduit » un modèle complexe comprenant plusieurs centaines d'étapes élémentaires.

- Besoin d'interopérabilité : à l'heure actuelle, il est indispensable de disposer de moyens pour, d'une part, incorporer des nouveaux CMPs dans les EMPs existants, et, d'autre part, rendre les modèles déjà incorporés dans les EMPs accessibles à d'autres applications. Le développement de standards ouverts comme celui proposé par le CAPE OPEN Laboratory Network ouvre de nouveaux horizons dans l'étude des procédés. Ils permettent aux ingénieurs de procédés, par un assemblage judicieux de composants prêts à l'emploi, d'améliorer la qualité des développements tout en réduisant les temps associés. L'interchangeabilité de CMPs devient possible, cette souplesse permet de choisir le CMP jugé le plus adapté pour un cas de figure donné. L'approche composant apporte incontestablement des gains de productivité aussi bien aux utilisateurs qu'aux développeurs de ces CMPs.
- Développer la notion de simulation conditionnelle qui peut être utile lors de l'étape de conception du procédé : l'idée est de pouvoir modifier automatiquement le schéma de procédé en fonction des résultats de simulation ; par exemple, une unité de séparation spécifique sera insérée à un endroit particulier du flowsheet si un composant spécifié est présent au-delà d'une fraction molaire fixée par l'utilisateur.

Une nouvelle approche qui s'inscrit dans le cadre des développement en génie des procédé en réponse aux questions de société (voir 10.1 Introduction : Le Génie des Procédés) consiste lors de la recherche de la structure optimale d'un procédé à prendre en compte simultanément le calcul des opérations unitaires et les contraintes imposées par l'intégration énergétique et l'analyse du cycle de vie du procédé en discrétisant l'espace d'état thermodynamique [29]. En effet, dans le contexte de la transition énergétique, l'un des principaux objectifs de l'industrie chimique est de remplacer les matières premières fossiles par des ressources renouvelables en utilisant des technologies de procédés durables. Cependant, outre la substitution de matières premières, une augmentation de l'efficacité énergétique sera décisive pour une transition réussie vers une production plus durable. Afin d'améliorer l'efficacité globale du procédé, les défis doivent être relevés à différentes échelles (du niveau moléculaire au niveau du procédé). Cette nouvelle méthodologie est basée sur l'évolution d'un élément de matière dans l'espace d'état thermodynamique (température, pression, composition), elle est fonction de l'action des flux de matière, d'énergie et de quantité de mouvement. Puis il s'agit de trouver le « trajet » optimal entre les points de départ et d'arrivée prédéfinis en tenant compte des contraintes d'inégalité liées à l'intégration énergétique et à l'impact environnemental (émissions de dioxyde de carbone directes et indirectes). L'étape d'optimisation s'effectue simultanément à toutes les échelles, au niveau de l'usine (choix des technologies, spécifications de production), du procédé (efficacité énergétique, rendements) et des opérations unitaires (optimisation des profils de température). En réalité, chaque mélange est déterminé uniquement par ses coordonnées thermodynamiques (nœuds du réseau), les processus élémentaires sont uniformément décrits par des équations stœchiométriques. Les bords (arêtes), qui relient les nœuds, correspondent aux flux de matière et d'énergie, et sont les variables de décision du problème d'optimisation. La discrétisation permet la représentation du procédé à différentes échelles, ce qui permet la transformation d'un problème d'optimisation non linéaire en une optimisation convexe, théoriquement plus facile à analyser et à résoudre (le critère à minimiser est convexe et l'ensemble admissible est convexe). Cette méthode bien que complexe semble prometteuse, elle a notamment été appliquée à la production de méthanol.

Une autre voie de développement qui a pris son élan au XX^{ème} siècle est l'approche stochastique qui s'appuie sur la théorie des probabilités et les statistiques. Cette action d'introduire de l'aléatoire dans les modèles peut paraître tardive et l'un des pionniers fut sans nul doute A. N. KOLMOGOROV qui a notamment défini la turbulence comme un processus stochastique. Le second exemple concerne le mouvement brownien, découvert par le botaniste R. BROWN en 1827, il désigne le mouvement désordonné et aléatoire d'une grosse particule (dont le diamètre est de l'ordre du micron) immergée dans un fluide. La particule est assez grosse pour pouvoir être suivie au microscope optique et présente un mouvement en tous sens par suite des collisions avec les (petites) particules constitutives du fluide. Le mouvement de la grosse particule est le révélateur de l'agitation moléculaire régnant au sein du fluide. Il est possible de décrire ce phénomène en partant d'une marche aléatoire, où un tirage à pile ou face (avec une pièce non biaisée) décide à chaque pas de la direction à prendre : vers la droite ou vers la gauche ; puis on fait tendre la longueur des pas vers zéro. A l'heure actuelle, dans les environnements de simulation de procédé en régime stationnaire, il n'existe pas à proprement parlé de modèles d'opérations unitaires faisant intervenir l'aléatoire. Néanmoins, dans le chapitre 10.4 qui traite de la réconciliation de données mesurées, il sera montré que, comme la collecte de données s'est considérablement accélérée et massifiée depuis les années quatre-vingt notamment grâce à la prolifération des instruments de mesure et à l'usage généralisé des ordinateurs, l'utilisation combinée de la redondance disponible (et généralement non utilisée) dans les données collectées sur le procédé, des principes statistiques pour représenter l'erreur aléatoire sur les mesures, des équations de bilans et des contraintes à satisfaire permet d'obtenir des bilans cohérents sur lesquels les paramètres des modèles peuvent être identifiés.

10.3 Thermodynamique appliquée au génie des procédés – Equilibres de phases

« Et maintenant je dois en venir au point faible de l'étude de l'équation d'état. Je me demande encore s'il est possible de faire mieux. En fait, cette question m'obsède, je ne pourrai jamais m'en libérer, elle est avec moi, même dans mes rêves. »

J. D. VAN DER WAALS (1910, Nobel Lecture)

De l'importance du calcul des propriétés thermodynamiques

Ce sujet est intimement lié au précédent puisqu'un modèle thermodynamique est indispensable à tout modèle de procédé. Les relations entre les variables d'état découlant des deux principes de la thermodynamique montrent que la détermination des états d'équilibre et des bilans énergétiques lors de l'évolution d'un système implique l'évaluation des propriétés des substances pures et des mélanges en fonction de la température, la pression et la composition. Ainsi, même si depuis quarante ans, le développement du matériel informatique et des méthodes de résolution numérique a fortement contribué à l'amélioration et à l'accélération de la résolution d'un problème de génie des procédés, il n'en demeure pas moins que la qualité du travail de conception et de dimensionnement d'une installation industrielle, pilote ou de laboratoire, dépend essentiellement de la fiabilité des propriétés de base permettant de caractériser les matières séparées et/ou transformées par les procédés. Les outils logiciels utilisés au cours du cycle de développement d'un procédé permettant la simulation du procédé, le dimensionnement d'opérations unitaires, l'optimisation des conditions opératoires et la réconciliation des valeurs mesurées n'échappent pas à cette règle. Ils devraient tous disposer non seulement des propriétés des corps purs et mélanges nécessaires à la résolution du problème mais aussi de méthodes permettant l'estimation des propriétés manquantes dans le domaine de température, pression et composition correspondant aux conditions de fonctionnement du procédé.

Toutes les propriétés macroscopiques d'un corps pur dépendent directement de sa structure moléculaire qui détermine la nature des forces intermoléculaires mises en jeu et leur intensité. Par exemple, la structure d'un corps permet de connaître la quantité de chaleur qu'il faut lui fournir pour élever sa température de 1 degré, et donc sa chaleur spécifique. Ainsi, la théorie cinétique des gaz apporte une importante contribution à la compréhension du comportement d'un système contenant un grand nombre de molécules, et les propriétés thermodynamiques sont fortement dépendantes de la taille et de la vitesse des molécules. La thermodynamique ne peut pas, par elle-même fournir les propriétés des corps, seules la théorie moléculaire ou l'expérimentation le peuvent ; cependant, la thermodynamique permet de réduire les recherches expérimentales ou théoriques car elle relie les propriétés entre elles.

La connaissance des propriétés de bases nécessaire à l'étude d'un procédé repose encore, dans une large part, sur des mesures expérimentales ; il ne faut pas oublier que les premières mesures thermodynamiques ont été des mesures calorimétriques. L'idée était de mesurer la capacité calorifique des éléments et des corps purs. Le principe de construction du calorimètre et sa disponibilité ont fait que ces mesures sont devenues rapidement accessibles. Ces résultats (les premiers ont près de deux cents ans) deviendront la base expérimentale de la thermodynamique. Mais cette connaissance des propriétés découle également des méthodes de calcul qui ont été développées. Ainsi, les propriétés nécessaires, telles que les équilibres de phases et les propriétés thermiques, sont rarement disponibles d'un point de vue expérimental dans les conditions particulières du procédé et doivent donc être calculées par des modèles thermodynamiques. Pour

des procédés fonctionnant sous pression (tels que les procédés de séparation, de conversion chimique ou d'extraction par voie supercritique) ou faisant intervenir des mélanges contenant des gaz « permanents », les modèles thermodynamiques fondés sur l'utilisation d'une équation d'état sont les plus adaptés. En effet, de tels modèles autorisent le calcul symétrique des équilibres liquide/vapeur et la détermination de l'ensemble des propriétés thermodynamiques qui en dérivent (enthalpie, entropie, ...). Les propriétés des fluides réels (mélanges ou corps purs) sont calculées, via une équation d'état, par écart au gaz parfait. Il est par conséquent nécessaire de disposer, outre de l'équation d'état, d'un modèle permettant de déterminer les propriétés du fluide dans l'état gaz parfait et notamment sa capacité calorifique à pression constante. Les propriétés des corps purs étant décrites par une équation d'état à toutes conditions de température et de pression, les propriétés des mélanges peuvent alors être calculées en appliquant la même équation d'état dont les paramètres, alors fonctions de la composition du mélange, sont déterminés par des règles de mélange. En effet, on fait l'hypothèse que la forme analytique de l'équation d'état établie pour les corps purs reste applicable aux mélanges. Mais attention, toute imprécision lors de l'évaluation des propriétés des corps purs se propage inévitablement sur le résultat final concernant le mélange ; par exemple, si on ne calcule qu'approximativement les tensions de vapeur des corps purs, on ne peut espérer calculer correctement les équilibres liquide/vapeur des mélanges.

Les différentes familles d'équations d'état

Une équation d'état est une fonction qui lie la température, la pression, la quantité de matière et le volume occupé par un fluide :

$$F(P, V, T, n) = 0 \quad \text{Eq. 1}$$

Il existe trois grandes familles d'équations d'état : les équations multi-paramètres issues de l'équation du viriel, les équations d'état cubiques dérivées de l'équation de J. D. VAN DER WAALS [30], elles seront détaillées dans la section suivante, et les équation d'état de type SAFT (Statistical Associating Fluid Theory).

C'est pour calculer précisément les propriétés thermodynamiques des fluides purs, couvrant dans un diagramme Pression – Température, toute la surface fluide du gaz peu dense jusqu'au liquide au voisinage de la courbe de fusion que des équations d'état multi-paramètres ont été développées. L'équation d'état du viriel est à l'origine de ces dernières, c'est en réalité un développement limité du facteur de compressibilité en fonction de la densité molaire (inverse du volume molaire). Ce développement peut être tronqué au deuxième, troisième ou quatrième terme. Mais ces différentes versions du viriel (ordre < 4) ne sont pas capables de représenter correctement les phases denses, en effet, un nombre infini de termes est nécessaire pour simuler un fluide dense. Pour élargir le domaine de validité des fluides peu denses aux fluides denses, BENEDICT-WEBB-RUBIN (BWR) en 1940 [31] ont proposé un développement du deuxième ordre complété par un terme empirique. Cette équation a été par la suite modifiée par STARLING en 1971 (écriture en coordonnées réduites, les paramètres ne dépendant alors que des coordonnées critiques et du facteur acentrique) pour devenir BWRS [32]. Ces équations conduisent à une précision très acceptable sur le calcul des propriétés thermodynamiques des corps purs mais leur principal défaut est, outre le nombre élevé de paramètres (12 et plus de 30), leur difficulté d'application aux mélanges. Il faut également noter l'équation d'état de LEE-KESLER-PLÖCKER [33] basée sur l'hypothèse de PITZER (1955) selon laquelle les propriétés résiduelles sont, à pression et température réduites données, des fonctions linéaires du facteur acentrique. Les propriétés

résiduelles sont alors calculées à partir d'une interpolation linéaire des propriétés résiduelles de deux fluides modèles :

- Le fluide dit « simple » (facteur acentrique nul), qui est un compromis établi à partir de l'argon, du krypton et du méthane.
- Le fluide dit « référence lourd » ($\omega = 0.3978$), le n-octane.

Les propriétés de ces deux fluides sont calculées par une équation de BWR modifiée. Cette équation de LEE-KESLER-PLÖCKER contient 12 paramètres pour une substance pure. Elle utilise des règles de mélanges particulières faisant intervenir notamment des paramètres d'interaction binaires entre les différentes espèces présentes [34]. C'est la plus facile à utiliser des équations basées sur les coefficients du viriel. Elle est particulièrement valable pour les mélanges de composés apolaires dont les molécules ne se distinguent que par leur forme et par leur taille. Elle se distingue des autres par une précision plus élevée sur l'enthalpie.

Il faut également mentionner parmi cette famille d'équations d'état multi-paramètres la version de BENDER [35] dédiée au calcul des propriétés du ternaire de l'air et qui comporte 20 paramètres pour un corps pur.

Un autre modification notable nommée mBWR (modified BWR) a été introduite par JACOBSEN et STEWART [36], il s'agit d'un développement tronqué au huitième ordre auquel s'ajoute un terme empirique conduisant à 32 paramètres pour une substance pure. Cette modification est à l'origine d'un nouveau groupe d'équations d'état multi-paramètres. En effet, ces dernières peuvent être formulées explicitement en énergie libre de HELMHOLTZ, la motivation première de ce type de formulation est que toutes les autres propriétés thermodynamiques d'intérêt peuvent être calculées à partir de dérivées partielles de l'énergie libre de HELMHOLTZ. C'est notamment ce type d'équations qui est programmé dans le logiciel REFPROP diffusé par le NIST (National Institute of Standards and Technology). Ces équations d'état multi-paramètres sont beaucoup plus complexes à mettre en œuvre que des équations d'état cubiques, en particulier, pour les mélanges multi-constituants, mais elles peuvent, lorsque les calages sont correctement effectués sur des données expérimentales, être plus précises sur l'ensemble des propriétés thermodynamiques.

Les équations de type SAFT (Statistical Associating Fluid Theory), quant à elles, sont basées sur la physique statistique pour l'expression des interactions entre les molécules qui sont modélisées comme un chaîne de sphères dures [37]. La grandeur thermodynamique exprimée est l'énergie de HELMHOLTZ résiduelle qui est considérée comme étant la somme des contributions dé-corrélées des différents types d'interactions (répulsion des sphères dures, dispersion, formation de chaînes à partir de segments identiques et phénomènes d'association). Il existe différentes versions de cette équation, elles ont été définies pour prendre en compte certaines interactions spécifiques ou pour simplifier la version initiale.

Il existe d'autres équations d'état plus spécifiques de certains corps purs ou mélanges, notamment pour bien représenter les phénomènes d'association entre molécules, elles ne seront pas abordées dans ce chapitre.

Les équations d'état font intervenir, dans leurs règles de mélange, des paramètres d'interaction binaire qui doivent être déterminés à partir de données expérimentales d'équilibres liquide/vapeur, de propriétés critiques et de propriétés d'excès de mélanges binaires. En effet, le comportement d'un mélange multi-constituants peut être déduit de la connaissance des propriétés des corps purs et des données relatives aux binaires constituant

ce mélange si bien que seules des données expérimentales sur les corps purs et les sous-systèmes binaires sont la plupart du temps requises. Cette hypothèse est évidemment une simplification de la réalité car elle implique que la présence d'une tierce molécule n'influe pas les propriétés d'un mélange binaire.

L'équation d'état de J. D. VAN DER WAALS et ses épigones

Traditionnellement, parmi les équations d'état les plus couramment utilisées en génie des procédés, se trouvent les équations d'état cubiques de la famille de celle conçue par J. D. VAN DER WAALS [30] qui a été la première à permettre la représentation non seulement de la phase liquide mais aussi de la coexistence des phases vapeur et liquide avec une même équation basée sur les hypothèses que les molécules ont un volume propre (elles ne sont pas ponctuelles) et qu'elles s'attirent mutuellement.

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

Eq. 2

a est une constante positive, c'est une mesure des phénomènes d'attraction entre les molécules (sa dimension est $\text{ML}^5\text{T}^{-2}\text{N}^{-2}$). Elle intervient dans le terme positif ajouté à la pression qui est appelé *pression interne* ou encore *pression de cohésion*, cette dernière caractérise la diminution de pression générée par les attractions entre les molécules. C'est une fonction croissante de la densité molaire.

b est le covolume (appelé aussi volume d'exclusion), il représente le volume inaccessible d'une mole de gaz (sa dimension est L^3N^{-1}). En réalité, VAN DER WAALS tient compte de la taille des molécules en supposant un volume interdit autour de chaque molécule si bien qu'une partie du volume total V occupée par les molécules est interdite au centre de gravité des molécules. Autrement dit, le volume d'une mole de gaz ne peut être réduit au-delà de b qui est atteint pour une pression infinie.

Pour un corps pur, les paramètres a et b sont calculés à partir des propriétés de l'isotherme critique au point critique ; à savoir dérivées première et seconde de la pression par rapport au volume à température constante égales à zéro. Cela conduit à exprimer ces deux paramètres uniquement en fonction de la température et de la pression critiques d'où la qualification de l'équation d'équation d'état à deux paramètres.

Il est d'usage d'écrire cette équation comme un polynôme de degré 3 du volume V dont les coefficients dépendent de P , T et n . Ainsi, en fixant les valeurs de température, pression et de quantité de matière en nombre de moles, le volume est calculé en résolvant une équation polynômiale de degré 3 d'où le nom d'équation d'état cubique donné à cette équation.

VAN DER WAALS a étendu le domaine d'application de son équation d'état aux mélanges binaires alors qu'elle était initialement développée pour les corps purs. Pour cela, il a proposé de calculer les paramètres a_m et b_m du mélange à partir d'une fonction quadratique des paramètres des corps purs et de la composition du mélange : c'est la règle de mélange de VAN DER WAALS.

$$\begin{cases} a_m = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 x_i x_j a_{ij} = x_1^2 a_{11} + 2x_1 x_2 a_{12} + x_2^2 a_{22} \\ b_m = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 x_i x_j b_{ij} = x_1^2 b_{11} + 2x_1 x_2 b_{12} + x_2^2 b_{22} \end{cases}$$

Eq. 3

a_{ii} et b_{ii} étant les paramètres a et b du corps pur i et x_i la fraction molaire du constituant i dans le mélange binaire. Les paramètres a_{12} et b_{12} caractérisent les interactions binaires, il est courant de les calculer respectivement à partir d'une moyenne géométrique et d'une moyenne arithmétique des paramètres des corps purs. Cela confère alors à l'expression de b_m une forme simplement linéaire : somme des paramètres b_i des corps purs pondérés par leur fraction molaire. Le terme a_m a par la suite été modifié de façon à introduire le paramètre d'interaction binaire k_{ij} entre le constituant i et le constituant j du mélange, ce paramètre est symétrique, à savoir $k_{ij} = k_{ji}$:

$$a_m = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 x_i x_j a_{ij} (1 - k_{ij})$$

Eq. 4

Initialement considéré comme une constante, le paramètre d'interaction binaire peut être également une fonction linéaire ou polynômiale de la température. Les règles de mélange de VAN DER WAALS ont été ensuite étendues à un mélange à n constituant.

L'équation d'état de VAN DER WAALS, même si elle a révolutionné le calcul des équilibres de phases fluides, présente, malgré tout, des défauts inhérents à sa formulation et à son paramétrage. Quand bien même, elle est qualitativement correcte (caractérisation du point critique, continuité des états liquide et vapeur), mais malgré cela, elle reste trop simple pour être précise :

- Le volume molaire en phase liquide est toujours surestimé.
- L'équation d'état représente qualitativement le comportement d'un fluide par la transition critique et par la possibilité de transition liquide/vapeur. Elle n'est toutefois pas exacte puisqu'elle prédit que la transition liquide/vapeur peut s'effectuer, pour une température donnée, sur une certaine plage de pression, alors qu'à une température donnée il n'existe, pour un corps pur, qu'une seule valeur de pression de vapeur saturante. Cependant, la règle du palier de MAXWELL (1875) permet de calculer cette pression de vapeur saturante à partir de l'équation d'état.
- Le facteur de compressibilité critique est égal à 0.375 alors que la valeur réelle pour les hydrocarbures varie de 0.24 à 0.29.

Compte tenu de ces imperfections et de l'engouement généré par son applicabilité, de nombreuses propositions de modifications ont été proposées dans la littérature scientifique, elles se répartissent aujourd'hui en quatre catégories principales.

Modification du terme attractif

Si REDLICH et KWONG (1949) [38] ont contribué à améliorer de façon significative (surtout pour les mélanges) l'équation d'état de VAN DER WAALS en introduisant une dépendance du terme attractif en fonction de la température (meilleure prédiction du volume molaire liquide, pas d'amélioration sur la tension de vapeur), il n'en reste pas moins que cette variante reste encore basée sur le principe des états correspondants à deux paramètres. En réalité, la modification fondamentale a consisté à introduire la taille de la molécule dans le terme attractif par l'intermédiaire du facteur acentrique de PITZER (principe des états correspondants à trois paramètres, 1955), c'est SOAVE (1972) [39] qui est à l'origine de cette amélioration spectaculaire qui a permis de prédire les pressions de vapeur des composés peu polaires avec une erreur inférieure à 1%. Plus tard, PENG et ROBINSON (1976 puis 1978) [40][41] suivant le même principe que SOAVE améliorent la restitution des propriétés des molécules de grande taille. Depuis, de nombreuses variantes ont été proposées : SCHMIDT-WENZEL (1980) [42], PATEL-TEJA (1982) [43], HEYEN (1980) [44], STRYJEK-VERA (1986) [45], VALDERRAMA (1994) [46] ; l'objectif étant d'étendre le domaine de validité aux composés polaires ou ayant des comportements non-idéaux. Il convient également de noter le terme attractif de BOSTON-MATHIAS (1980) [47] dont l'objectif est de mieux représenter la dépendance en température de ce dernier pour un constituant à des températures de mélange supérieures à la température critique du constituant, ce terme appelé encore fonction alpha peut être utilisé en se substituant à celle PENG-ROBINSON ou de SOAVE. Cependant, compte tenu de sa formulation, elle ne peut pas être utilisée pour des composés dont le facteur acentrique est trop faible. De même, TWU et ses co-auteurs (1991) [48] ont développé une fonction alpha qui permet de modéliser correctement les pressions de vapeur saturante des corps purs et également d'extrapoler dans les régions supercritiques. Cette fonction alpha autorise aussi la représentation de constituants polaires dont les valeurs de pressions de vapeur sont très faibles, même à hautes températures. Cette fonction a été corrigée et notamment sa dépendance au facteur acentrique pour satisfaire les contraintes de cohérence thermodynamique requises pour garantir une prédiction fiable des équilibres liquide-vapeur et des propriétés thermodynamiques dérivées dans toutes les conditions de température [49].

Modification du terme répulsif

Une autre voie d'amélioration consiste à modifier le terme répulsif. Même si ce type d'équations est peu utilisé dans l'industrie, il semble que la plus répandue soit celle proposée par CARNAHAN et STARLING (1969) [50] qui ont proposé une expression du facteur de compressibilité du modèle des sphères dures par régression sur des valeurs obtenues par simulation moléculaire. Cette modification et celles qu'elle a inspirées ont pour objectif une meilleure représentation des binaires de type III dans la classification de SCOTT et VAN KONYNENBURG (1980) [51] dans le domaine des densités élevées. En revanche, toutes les propositions visant à faire dépendre le covolume de la température ont conduit à des aberrations : croisement d'isothermes dans le plan pression/volume ou capacité calorifique à pression constante négative.

Translation de volume

Une amélioration remarquable des équations d'état cubiques est la translation de volume définie par PENELOUX (1982) [52]. Après avoir constaté que l'erreur commise sur le calcul du volume molaire liquide est quasiment constante quelle que soit la température, il a proposé une correction volumique qui, ajoutée au volume calculé par l'équation d'état, permet une amélioration notable de la prédiction du volume molaire liquide sans modifier les résultats des

autres propriétés et notamment les conditions d'équilibre liquide/vapeur (dans un plan pression – volume, les isothermes sont simplement translatées à iso-pression vers les volumes molaires plus faibles, la règle de MAXWELL reste vérifiée). La précision du calcul des propriétés volumiques est importante car ces grandeurs servent à calculer d'autres propriétés (viscosité cinématique, tension superficielle, vitesse du son) et interviennent systématiquement dans les modèles de simulation. Le paramètre de correction volumique est calculé pour un corps pur comme étant la différence entre le volume molaire expérimental ou calculé à partir d'une corrélation et celui calculé par l'équation d'état sans correction de volume pour une valeur de température réduite de 0.7. La règle de mélange linéaire permettant le calcul du paramètre de translation de volume du mélange en additionnant les paramètres de translation volumique des composants purs pondérés par leurs fractions molaires correspondantes, conduit à dissocier la question du calcul plus précis des densités liquides des questions de prévision des propriétés d'équilibre de phases et des propriétés de mélange [53] [54]. En d'autres termes, il est facile d'incorporer une translation de volume dans une équation d'état cubique qui a été initialement développée pour bien reproduire les propriétés des composants purs, les équilibres de phase des mélanges et les propriétés de mélange en utilisant un paramètre de translation indépendant de la température pour les composants purs et une règle de mélange linéaire pour le paramètre de translation du mélange, cela assure à la fois la préservation des propriétés susmentionnées et l'amélioration des prédictions de densité.

Le paramètre de translation de volume constant en fonction de la température contribue à augmenter la précision pour des valeurs de température réduite inférieures à 0.7 sans accroître la complexité du modèle mais il ne permet pas de prédire précisément le volume molaire liquide sur la ligne de saturation au voisinage du point critique. De nombreux essais quant à la dépendance en température du paramètre de translation des corps purs ont été publiés pour améliorer cela, ils conduisent tous à des incohérences thermodynamiques : d'une part, la plupart des propriétés thermodynamiques sont affectées par la correction de volume et, d'autre part, pour des pressions supérieures à la pression critique, il est possible d'obtenir un coefficient d'expansion thermique isobare négatif. Pour garder de la cohérence, d'autres auteurs [55] [56] ont proposé des méthodes de translation de volume fonction de la température et de la densité mais cette approche fait perdre à l'équation d'état son caractère cubique à cause de la dépendance en densité du paramètre de translation et le gain en précision obtenu ne compense pas l'augmentation de complexité concomitante.

Modification des règles de mélange

Il existe deux types de modifications des règles de mélanges. Le premier a consisté à inclure la composition du mélange dans la fonction faisant intervenir le paramètre d'interaction binaire dans la règle de mélange du coefficient a_m de l'équation de Van der Waals sans modifier celle du covolume de façon à étendre le domaine d'application aux composés polaires. Cela conduit à rendre dissymétrique le paramètre d'interaction binaire, $k_{ij} \neq k_{ji}$:

$$a_m = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 x_i x_j a_{ij} \left(1 - f(k_{ij}, k_{ji}, x_i, x_j) \right)$$

Eq. 5

En particulier, STRYJEK-VERA (1986) [57] ont utilisé la formulation de VAN LAAR et celle de MARGULES pour la fonction f . Ces nouvelles règles de mélange ont été utilisées avec l'équation

d'état de PENG-ROBINSON dont le terme attractif avait été modifié par STRYJEK-VERA (1986) [45], elles ont permis de représenter les équilibres liquide/vapeur de mélanges de composés polaires (associés ou non) et d'hydrocarbures saturés, et pour des mélanges eau-alcools. Pour ces systèmes fortement non idéaux, l'amélioration est notable. Une approche similaire a été suivie par PANAGIOTOPOULOS et REID (1986) [58] qui ont proposé une loi de mélange linéaire pondérée par les fractions molaires pour f ; une amélioration significative a été observée dans la représentation des données d'équilibre de phase pour des systèmes binaires et ternaires hautement polaires et asymétriques tant à haute pression avec de l'eau et des fluides supercritiques qu'à basse pression pour des systèmes non idéaux. La représentation d'équilibres liquide/liquide/vapeur de mélanges ternaires est également obtenue à partir des paramètres régressés sur des valeurs expérimentales des binaires du système.

D'autres auteurs ont suivi la même démarche mais en augmentant le nombre de paramètres d'interaction binaire.

Avant d'aborder le second type de modification, il convient de décrire brièvement l'autre façon de calculer les équilibres de phases. En effet, l'approche dite « homogène » consiste à calculer les propriétés thermodynamiques des phases liquide et vapeur, et en particulier leur fugacité, avec la même équation d'état ce qui permet d'assurer une continuité dans la zone critique. Mais les termes attractifs et règles de mélanges utilisés, malgré les modifications présentées plus haut, limitent encore le domaine d'application aux mélanges contenant des composés peu polaires. La seconde approche dite « hétérogène » repose sur la mise en œuvre de modèles différents pour la phase liquide et la phase vapeur. A cet égard, les fugacités en phase liquide sont calculées à partir d'un état de référence (corps pur dans les mêmes conditions d'état physique, de température et de pression), les lois des solutions idéales étant corrigées par l'emploi d'un modèle d'énergie de GIBBS d'excès, aussi appelé modèle de coefficients d'activité ; les fugacités en phase vapeur étant quant à elles calculées par une équation d'état. Le principal inconvénient de cette approche est son incohérence dans la zone critique alors que son atout majeur est sa capacité à modéliser de fortes non idéalités notamment pour les mélanges dont les constituants génèrent des interactions de type association chimique et/ou polaires.

Le second type de modification des règles de mélanges a été proposé en 1979 par VIDAL et HURON [59], il combine les avantages des approches homogènes et hétérogènes pour calculer plus précisément les équilibres liquide/vapeur sous hautes pressions de mélanges multi-constituants polaires et apolaires. Le principe est d'égaliser l'énergie de GIBBS molaire d'excès calculée à partir de l'équation d'état quand la pression tend vers l'infini à celle issue d'un modèle de coefficients d'activité. Cela permet d'utiliser une équation d'état pour représenter le comportement de l'ensemble de la zone fluide, les règles de mélange étant basées sur l'utilisation de modèles de coefficient d'activité. Ainsi, cette méthode est basée sur trois hypothèses : a) L'énergie de GIBBS molaire d'excès calculée avec l'équation d'état à pression infinie est égale à l'énergie de GIBBS molaire d'excès calculée pour la phase liquide avec le modèle de coefficient d'activité ; b) Le covolume b est égale au volume V à pression infinie ; c) Le volume d'excès est nul.

L'inconvénient de cette approche est de ne pas pouvoir réemployer en l'état les valeurs des paramètres d'interaction binaire déjà identifiées pour le modèle de coefficient d'activité dans l'approche hétérogène à basse pression car l'énergie de GIBBS d'excès à pression infinie diffère de l'énergie de GIBBS d'excès à pression modérée. Pour pallier cela, d'autres auteurs, MOLLERUP (1986) [60], MICHELSEN (1990, MHV1 (Modified HURON-VIDAL 1) ; 1996, MHV2) [61][62] ont

proposé de prendre comme référence un état dense mais à pression nulle, ce qui permet alors de réutiliser les valeurs de paramètres d'interaction binaire déjà identifiés pour le modèle de coefficient d'activité dans l'approche hétérogène. Une des principales qualités de ces règles de mélange dites combinées est leur grande capacité d'extrapolation vers les hautes pressions tout en conservant de la cohérence dans la zone critique.

Néanmoins, l'utilisation des états de référence à pression infinie ou à pression nulle entraîne des incohérences avec le résultat de la mécanique statistique stipulant que le deuxième coefficient du viriel doit être une fonction quadratique de la composition. C'est la raison pour laquelle WONG-SANDLER (1992) [63] ont utilisé l'énergie de HELMHOLTZ pour élaborer des règles de mélange satisfaisant cette condition. Finalement cette règle de mélange et celle intitulée MHV2 peuvent être utilisées pour faire des prévisions raisonnables de l'équilibre liquide/vapeur à haute pression en utilisant des paramètres d'interactions binaires calés sur des valeurs expérimentales obtenues à basse pression. De plus, la règle de mélange de WONG-SANDLER permet de calculer correctement les équilibres liquide/vapeur de mélanges de polymères et de solvants et également de mélanges de solvants et d'hydrocarbures à longues chaînes ; en particulier la pression partielle de solvant dans un mélange concentré en polymères peut être évaluée précisément sur une large gamme de valeurs de température et de pression.

Les équations d'état de la famille de celle développée par VAN DER WAALS associées à des règles de mélange appropriées permettent le calcul d'équilibre liquide/vapeur de mélanges. Les règles de mélange classiques conviennent pour les systèmes non ou peu polaires tandis que les règles de mélanges dites combinées permettent de modéliser les systèmes moins idéaux (voir ci-dessus). Elles offrent une vue cohérente à forte pression ou en présence de composés, qui s'ils étaient purs dans les conditions du mélange seraient à l'état supercritique. Cependant, il ne faut pas oublier que les paramètres d'interaction binaire intervenant dans les règles de mélanges doivent être ajustés sur des valeurs expérimentales et cette étape peut être très contraignante pour les mélanges dont le nombre de constituants est élevé. En effet, pour un mélange à n constituants, le nombre de coefficients d'interaction binaire à régresser est $n(n-1)/2$. Les méthodes de contribution de groupes permettent de surmonter cette difficulté.

Les méthodes de contributions de groupes

Le principe sur lequel sont basées les méthodes de contributions de groupes est que la structure de toute molécule peut être décrite à partir d'un nombre fini de groupes élémentaires, ces derniers étant des motifs structuraux de base de la molécule. Ces méthodes de contribution de groupes présument qu'il est possible de calculer les propriétés d'équilibre liquide/vapeur (notamment les coefficients d'interaction binaire pour l'équation d'état cubique de PENG-ROBINSON) des mélanges en décomposant ces propriétés en contributions des différents groupes élémentaires constitutifs de la molécule. Lorsque les valeurs des différentes contributions sont connues, il est possible d'en déduire la valeur de la propriété pour l'ensemble des molécules formées à partir des groupes définis par la méthode. Un mélange décrit par une méthode de contribution de groupes ne doit plus être considéré comme un mélange de plusieurs molécules mais comme un mélange de groupes élémentaires. C'est pourquoi les interactions moléculaires sont dès lors interprétées en termes d'interactions entre groupes.

L'avantage principal de ce type de méthodes est de prédire le comportement d'équilibre liquide/vapeur de n'importe quels mélanges à partir d'un nombre réduit d'informations : les contributions de groupes. En effet, le nombre de groupes structurels présents dans les

molécules d'intérêt industriel est très inférieur au nombre de molécules. Il faut noter que, compte tenu de leur simplicité, les molécules les plus simples comme les premières d'une série homologue ou les atomes de gaz nobles sont traités comme des groupes indépendants. L'ajustement des paramètres d'interaction binaire entre groupes élémentaires est généralement effectué sur des valeurs expérimentales de points de bulle, points de rosée, points critiques et points azéotropiques. Ces méthodes sont dites prédictives dans la mesure où le comportement thermodynamique d'un mélange est calculé en considérant les interactions des systèmes binaires de groupes élémentaires intervenant dans la structure moléculaire des constituants du mélange. Cela peut être considéré comme inapproprié, en effet : du point de vue de l'utilisateur une telle méthode peut paraître effectivement prédictive puisque si tous les paramètres des binaires de groupes élémentaires constituant le mélange à étudier sont disponibles, aucune action d'ajustement n'est nécessaire pour caractériser les interactions entre molécules du mélange alors que, en toute rigueur, l'ajustement sur des valeurs expérimentales a déjà été réalisé à l'échelle des groupes élémentaires.

Ainsi, sont apparues une version prédictive de l'équation d'état de SOAVE-REDLICH-KWONG, PSRK, développée par HOLDERBAUM et GMEHLING (1991) [64] et une version prédictive de l'équation d'état de PENG-ROBINSON, PPR78 développée par JAUBERT et al. (2004) [65]. PSRK utilise l'équation d'état de SOAVE avec une règle de mélange combinée faisant intervenir le modèle UNIFAC (UNIQuac Functional group Activity Coefficient) alors que PPR78 utilise les règles de mélange de VAN DER WAALS qui sont équivalentes aux règles dites combinées de HURON-VIDAL associées au modèle d'énergie de GIBBS d'excès de VAN LAAR à un paramètre. La tendance est d'étendre le domaine d'application des équations d'état cubiques basées sur les contributions de groupe, d'une part, en enrichissant la matrice de paramètres d'interaction entre groupes élémentaires et, d'autre part, en améliorant la précision de représentation des diagrammes de phases de types III et IV dans la classification de SCOTT et VAN KONYNENBURG même si au niveau qualitatif les résultats actuels sont très satisfaisants. Plus de 20 articles ont été publiés depuis la publication initiale présentant PPR78, il s'agit d'étendre son domaine d'application progressivement aux groupements d'hydrocarbures autres que ceux des alcanes (naphtène, alcènes, alcynes et aromatiques) puis à des groupements contenant des hétéroatomes (N, O, S) et enfin à des corps purs influencés par des effets quantiques comme l'hélium et à un degré moindre l'hydrogène et le néon.

Retour d'expérience et perspective

De nombreux progrès ont été réalisés depuis l'équation de VAN DER WAALS pour prédire les équilibres de phases et les propriétés enthalpiques des systèmes complexes. Mais au fur et à mesure que les modèles se perfectionnent, les systèmes se complexifient. C'est un défi permanent de prédire toujours plus précisément tous les types de comportements des mélanges complexes à l'équilibre. L'approfondissement de la compréhension des interactions entre des molécules dissemblables peut contribuer à cette amélioration. Néanmoins, un compromis est toujours indispensable entre le nombre de paramètres et la précision recherchée. N'oublions pas que, dans un modèle de simulation de procédés, le type de calcul le plus souvent effectué est le calcul de flash, plusieurs milliers de calculs de flash peuvent être résolus au cours d'une simulation.

Il apparaît ainsi que, si les équations d'état de la famille de celle de VAN DER WAALS restent malgré tout perfectibles, les progrès nécessaires font de la thermodynamique une discipline

vivante : ils sont basés sur les liens qui existent entre l'activité expérimentale et la conception de modèles. Au chercheur de s'en tenir informé et de les estimer avec lucidité et intégrité.

Lors de la conception ou l'étude d'un procédé, l'identification des équipements dont le comportement dépend fortement des propriétés thermodynamiques est fondamentale ; il est en particulier indispensable de connaître quelle précision des données est nécessaire et suffisante au dimensionnement d'un appareil. Les chercheurs doivent être conscients des limitations des méthodes de calcul et reconnaître qu'il n'existe aucune alternative à des mesures précises lorsque la précision requise excède celle des corrélations ou modèles disponibles. Il faut garder à l'esprit que rien ne remplace une analyse de sensibilité complète qu'il est aisé de mener avec les moyens de calcul actuels. En réalité, la question primordiale à formuler en préalable à toute tâche de conception ou d'étude de procédé n'est pas : Faut-il obtenir des valeurs expérimentales ? mais plutôt : Quel est le nombre minimum de valeurs expérimentales qui permettra d'éviter des erreurs graves ?

La démarche retenue pour un nouveau projet mettant en œuvre un mélange de constituants encore non étudié est détaillée ci-dessous.

1. Choix d'une équation d'état pour représenter le mélange étudié en fonction :
 - a. Des propriétés de ses constituants (polarité, polarisabilité, phénomènes d'association, taille, ...).
 - b. Des conditions opératoires prévues (température, pression, position par rapport aux propriétés critiques des corps purs, convention symétrique ou asymétrique).
 - c. De l'objectif de l'étude et, par conséquent, des opérations unitaires à simuler et des propriétés importantes intervenant dans les modèles de simulation de ces dernières : colonne à distiller/volatilités relatives ; échangeurs de chaleur/enthalpie et capacité calorifique ; compresseurs, pompes, turbines/entropie, modèles prenant en compte la dimension des équipements/propriétés volumétriques,
2. Est-ce que l'équation d'état retenue est disponible avec calcul du ou des paramètres d'interaction binaire par une méthode de contribution de groupes ? Si oui, est-ce que tous les groupes structuraux des composants du mélange sont disponibles et renseignés dans la méthode de contribution de groupes (PSRK, PPR78) ? Si oui, utiliser la méthode retenue et passer directement à l'étape 10.
3. Sinon, évaluation de la nécessité de réaliser ou non un ajustement du ou des paramètres d'interaction binaire pour chaque binaire du mélange : est-ce que les paramètres d'interaction binaire publiés dans la littérature couvrent la gamme requise de température, pression, composition et est-ce qu'ils ont été obtenus uniquement à partir de mesures d'équilibres liquide/vapeur ou est-ce que des valeurs de points critiques et d'enthalpie d'excès ont été utilisées ? Si oui, utiliser l'équation d'état retenue avec les valeurs des paramètres et passer directement à l'étape 10.
4. Sinon, est-ce que des données expérimentales sont disponibles dans la littérature dans la gamme recherchée ? Si oui, passer directement à l'étape 6.
5. Sinon, lancement d'une campagne de mesures en réponse à la question : Quel est le nombre minimum de valeurs expérimentales qui permettra d'éviter des erreurs graves sur le calcul des propriétés requises par les modèles d'opérations unitaires ?

6. Vérification de la cohérence des données binaires expérimentales utilisées. Généralement, ces données d'équilibre liquide/vapeur isothermes sont la composition liquide x et la composition vapeur y en fonction de la pression P , alors, selon la règle des phases, le système est surspécifié ou redondant, et les informations additionnelles (par rapport au nombre d'équations pour résoudre le système) peuvent être utilisées pour tester la cohérence thermodynamique des données. En effet, la relation de GIBBS et DUHEM, montre en particulier que les potentiels chimiques des constituants ne peuvent pas varier de façon indépendante dans un mélange. Il s'agit en réalité de calculer, pour chaque constituant la fraction molaire vapeur y en ne considérant que la pression totale et la fraction molaire liquide x mesurées à la température donnée et de comparer cette valeur calculée de y à la valeur mesurée. Pour cela, l'application de la condition d'équilibre de phases et de l'équation isotherme non isobare de GIBBS-DUHEM aux résultats expérimentaux conduit à l'équation suivante [66][67] :

$$P = y_1 P + y_2 P = \frac{x_1 f_1^{0L} \gamma_1}{\varphi_1} + \frac{x_2 f_2^{0L} \gamma_2}{\varphi_2}$$

$$P = \left(\frac{x_1 f_1^{0L}}{\varphi_1} \right) \exp \left(g + x_2 \left(\frac{dg}{dx_1} \right) - \left(\frac{x_2 v^E}{RT} \right) \left(\frac{dP}{dx_1} \right) \right) +$$

$$\left(\frac{x_2 f_2^{0L}}{\varphi_2} \right) \exp \left(g - x_1 \left(\frac{dg}{dx_1} \right) + \left(\frac{x_1 v^E}{RT} \right) \left(\frac{dP}{dx_1} \right) \right)$$

Eq. 6

f_i^{0L} est la fugacité du corps pur i en phase liquide à P et T ;

γ_i est le coefficient d'activité du constituant i en phase liquide ;

φ_i est le coefficient de fugacité du constituant i en phase vapeur ;

g est l'énergie libre de GIBBS d'excès réduite du mélange (G^E/RT) ;

v^E est le volume molaire d'excès du mélange.

La fugacité du corps pur i à P et T est exprimée en fonction de la convention retenue (symétrique ou asymétrique). Elle est calculée, en convention symétrique, par rapport à un état de référence qui est le corps pur à saturation à T , par conséquent à P_i^{sat} , soit:

$$f_i^{0L} = P_i^{\text{sat}} \varphi_i^{\text{sat}} \exp \left(\int_{P_i^{\text{sat}}}^P \frac{v_i^{0L}}{RT} dP \right)$$

Eq. 7

v_i^{0L} est le volume molaire du corps pur i à l'état liquide à P et T .

La procédure pour calculer la fraction molaire en phase vapeur des constituants du binaire est alors :

- Régression des données Px pour obtenir une expression analytique permettant le calcul de (dP/dx) .
- Calculer f_i^{0L} , φ_i et V^E avec l'équation d'état de PENG-ROBINSON avec translation de volume (le paramètre d'interaction binaire étant égal à zéro) ; comme y_i intervient dans le calcul de φ_i , l'estimation initiale sera $\varphi_i = 1$.

- c) Résolution de l'équation pour obtenir g puis γ . Puis calcul de y_i :

$$y_i(\text{calc}) = \frac{x_i f_i^{\text{OL}} \gamma_i}{P \phi_i}$$

Eq. 8

- d) Calcul de ϕ_i à partir de la nouvelle valeur $y_i(\text{calc})$ et reprendre à l'étape b) de façon itérative jusqu'à ce que l'écart entre les valeurs de $y_i(\text{calc})$ entre deux itérations successives soit inférieur à $1\text{E-}06$.
- e) Comparaison des valeurs expérimentales de y_i avec les valeurs calculées $y_i(\text{calc})$ qui sont cohérentes avec les valeurs expérimentales Px :

$$|y_i(\text{calc}) - y_i| \leq \sigma(x_i) + \sigma(y_i)$$

Eq. 9

$\sigma(x_i)$ et $\sigma(y_i)$ étant les incertitudes expérimentales des valeurs mesurées de x_i et y_i . Si cette condition est satisfaite, le point est considéré comme étant cohérent thermodynamiquement ; si elle ne l'est pas, les données mesurées ne sont pas cohérentes mais il se peut aussi que le calcul de la fugacité du corps pur dans l'état de référence ou celui du volume d'excès soit erroné. Eliminer les données incohérentes et ne retenir que les valeurs expérimentales cohérentes.

7. Définition de la fonction objectif. Selon la nature des jeux de données disponibles (points de bulle, points de rosée, compositions vapeur et liquide à l'équilibre, points critique de mélange, enthalpie de mélange, points azéotropiques), la fonction objectif prend une des formes suivantes :

Données TPx , n_{bulle} points : calcul d'un flash à T et P

$$F_{\text{obj,bulle}} = \frac{100}{n_{\text{bulle}}} \sum_{i=1}^{n_{\text{bulle}}} \frac{1}{2} \left(\frac{|\Delta x|}{x_{1,\text{exp}}} + \frac{|\Delta x|}{x_{2,\text{exp}}} \right)_i \text{ avec } |\Delta x| = |x_{1,\text{exp}} - x_{1,\text{cal}}| = |x_{2,\text{exp}} - x_{2,\text{cal}}|$$

Eq. 10

Données TPy , $n_{\text{rosée}}$ points : calcul d'un flash à T et P

$$F_{\text{obj,rosée}} = \frac{100}{n_{\text{rosée}}} \sum_{i=1}^{n_{\text{rosée}}} \frac{1}{2} \left(\frac{|\Delta y|}{y_{1,\text{exp}}} + \frac{|\Delta y|}{y_{2,\text{exp}}} \right)_i \text{ avec } |\Delta y| = |y_{1,\text{exp}} - y_{1,\text{cal}}| = |y_{2,\text{exp}} - y_{2,\text{cal}}|$$

Eq. 11

Données $TPxy$, n_{ELV} points : calcul d'un flash à T et P

$$F_{\text{obj,ELV}} = \frac{100}{n_{\text{ELV}}} \sum_{i=1}^{n_{\text{ELV}}} \frac{1}{2} \left(\frac{|\Delta y|}{y_{1,\text{exp}}} + \frac{|\Delta y|}{y_{2,\text{exp}}} \right)_i + \frac{100}{n_{\text{ELV}}} \sum_{i=1}^{n_{\text{ELV}}} \frac{1}{2} \left(\frac{|\Delta x|}{x_{1,\text{exp}}} + \frac{|\Delta x|}{x_{2,\text{exp}}} \right)_i$$

Eq. 12

Données $T_c P_c x_c$, n_{crit} points : calcul de P_c et x_c à T_c

$$F_{\text{obj,crit}} = \frac{100}{2n_{\text{crit}}} \sum_{i=1}^{n_{\text{crit}}} \frac{1}{2} \left(\frac{|\Delta x_c|}{x_{c1,\text{exp}}} + \frac{|\Delta x_c|}{x_{c2,\text{exp}}} \right)_i + \frac{100}{2n_{\text{crit}}} \sum_{i=1}^{n_{\text{crit}}} \left(\frac{|P_{\text{cm,exp}} - P_{\text{cm,cal}}|}{P_{\text{cm,exp}}} \right)_i$$

Eq. 13

Données TPx_{az} n_{az} points : calcul de P_{az} et x_{az} à T_{az}

$$F_{obj,az} = \frac{100}{2n_{az}} \sum_{i=1}^{n_{az}} \frac{1}{2} \left(\frac{|\Delta x_{az}|}{x_{az1,exp}} + \frac{|\Delta x_{az}|}{x_{az2,exp}} \right)_i + \frac{100}{2n_{az}} \sum_{i=1}^{n_{az}} \left(\frac{|P_{az,exp} - P_{az,cal}|}{P_{az,exp}} \right)_i \quad \text{Eq. 14}$$

Données $TPxh^M$, n_{hmix} points : calcul de h^M à TPx

$$F_{obj,hmix} = \frac{100}{n_{hmix}} \sum_{i=1}^{n_{hmix}} \left(\frac{|h_{exp}^M - h_{cal}^M|}{|h_{exp}^M|} \right)_i \quad \text{Eq. 15}$$

Ces fonctions objectifs sont toutes positives. Les écarts en composition sont moyennés sur les deux constituants du binaire de façon à éviter une importance exagérée des points expérimentaux dont l'une des fractions molaires est très faible ou très élevée. Les écarts entre valeurs calculées et valeurs expérimentales intervenant dans les fonctions objectifs sont tous normés donc relatifs, ce qui autorise, par exemple, la comparaison d'écarts sur des valeurs de fractions molaires avec des écarts sur des valeurs de pression. Les données expérimentales d'équilibre liquide/vapeur (ELV, points de bulle, points de rosée) ne sont pas de même nature que les données de points particuliers (points critiques de mélange, et points azéotropiques) ; en effet, la règle des phases indique que la variance des points d'équilibre liquide/vapeur est de deux, il est nécessaire de fixer la pression et la température pour calculer les compositions des phases à l'équilibre, alors que celle des points particuliers est de un, fixer la température suffit à calculer la pression et la composition. C'est la raison pour laquelle, pour ces derniers, les écarts sont calculés à la fois en pression et en composition.

8. Résolution du calage pour chaque isotherme par minimisation de la fonction objectif, les variables manipulées étant le ou les paramètres d'interaction binaire pour un jeu de données isotherme. La méthode numérique de résolution est généralement une méthode de Quasi-NEWTON. Le résultat obtenu est une valeur du ou des paramètres d'interaction binaire pour chaque jeu de données isotherme.
9. Quantification de la qualité de l'ajustement effectué pour chaque isotherme étudiée : calcul de l'écart-type de chaque valeur de paramètre d'interaction binaire ; étude de la variation du ou des paramètres d'interaction binaires obtenus en fonction de la température : monotone, linéaire ou polynômiale. Validation de la dépendance en température et régression des paramètres de l'expression de k_{ij} en fonction de la température en tenant compte de son écart-type dans la fonction objectif (minimisation de la somme des carrés des écarts divisés par l'écart-type).
10. Validation sur des valeurs expérimentales ternaires ou quaternaires si elles sont disponibles pour quantifier l'erreur de l'équation d'état retenue sur un jeu de données non utilisé pour l'ajustement.

Quant aux équilibres mettant en œuvre une phase solide, leur connaissance est de plus en plus recherchée soit pour éviter la formation de composés solides pouvant conduire à des dysfonctionnements d'installations et évaluer la distance à la solidification en terme de température ou de composition, soit pour concevoir des procédés de cristallisation à partir de

la phase vapeur (désublimation) ou à partir de bains fondus. La condition d'égalité des fugacités de chaque constituant du mélange dans chacune des phases implique de savoir calculer la fugacité de chaque constituant dans la phase solide. Si la fugacité de chaque constituant en phase vapeur est calculée à partir d'une équation d'état et celle en phase liquide selon l'approche utilisée à partir d'une équation d'état ou d'un modèle de coefficient d'activité, la fugacité en phase solide peut être calculée par la méthode dite classique qui est couramment utilisée pour représenter les équilibres solide/liquide pour lesquels il y a immiscibilité totale en phase solide et, par conséquent, pour lesquels aucune information n'est requise quant aux coefficients d'activité en phase solide puisque le solide formé est supposé pur. Dans cette méthode, deux voies sont disponibles pour calculer la fugacité du soluté en phase solide selon le chemin thermodynamique choisi pour la calculer.

La première consiste à partir du solide pur saturé à la pression de sublimation correspondant à la température de calcul, sa fugacité est par conséquent égale à celle de la vapeur en équilibre dans ces conditions (donc calculable par une équation d'état) puis une correction en pression du volume molaire solide du constituant solide de la même nature que la correction de POYNTING y est affectée de la pression de sublimation à la pression de calcul.

$$f_i^S(T, P) = f_i^{0S}(T, P) = P_i^{\text{sub}} \varphi_i^{\text{sub}} \exp \left(\int_{P_i^{\text{sub}}}^P \frac{v_i^{0S}}{RT} dP \right)$$

Eq. 16

φ_i^{sub} est le coefficient de fugacité du constituant i en phase vapeur à la pression de sublimation $P_i^{\text{sub}}(T)$. L'indice S est relatif à l'état solide. Le terme exprimant la variation du volume molaire solide entre la pression de sublimation et la pression de calcul est généralement négligé.

La seconde, la plus courante, est basée sur un chemin thermodynamique différent qui part du liquide surfondu à la pression et température de travail, qui est réchauffé jusqu'au point triple (ou à la température de fusion correspondant à la pression de calcul) puis condensé à l'état solide dans les mêmes conditions et enfin refroidi à la température de calcul et à la pression de travail ; le bilan en terme d'énergie libre de GIBBS de toutes ces étapes conduit à la formule classique selon laquelle la fugacité du constituant à l'état solide est égale à la fugacité de ce constituant à l'état liquide surfondu dans les mêmes conditions corrigée d'un terme exponentiel fonction de l'enthalpie de fusion au point triple (ou à la température de fusion), de la différence de C_p solide moins C_p liquide et de la différence volume molaire solide moins le volume molaire liquide dans les mêmes conditions :

$$f_i^S(T, P) = f_i^{0S}(T, P) = f_i^{0L} \exp \left[\frac{\Delta h_{t,i}^{S \rightarrow L}}{RT} \left(\frac{T}{T_{t,i}} - 1 \right) - \frac{1}{RT} \int_{T_{t,i}}^T \Delta C_{p,i}^{S \rightarrow L} dT + \frac{1}{R} \int_{T_{t,i}}^T \frac{\Delta C_{p,i}^{S \rightarrow L}}{T} dT - \frac{1}{RT} \int_{P_{t,i}}^P \Delta v_i^{S \rightarrow L} dP \right]$$

Eq. 17

L'indice t est relatif au point triple et l'indice S→L est relatif à la transition solide/liquide.

$\Delta X_i^{S \rightarrow L} = X_i^L - X_i^S$, X étant l'enthalpie molaire, la chaleur spécifique ou le volume molaire.

Pour calculer la fraction molaire en soluté dans la phase fluide à l'équilibre avec une phase solide, il suffit alors d'écrire les équations d'égalité des fugacités du constituant i dans chacune des phases à l'équilibre.

Ces deux méthodes, même si elles peuvent conduire à des résultats utiles, présentent néanmoins des inconvénients spécifiques et d'autres communs dans l'objectif d'un calcul prédictif. Dans le cas de la première méthode, le principal doute concerne la précision de la pression de sublimation du soluté. En effet, lorsque la température de calcul est très inférieure à celle du point triple du constituant susceptible de se solidifier, cette valeur peut être très petite ($\ll 1$ Pa) et son incertitude très élevée.

Quant à la seconde méthode, une des difficultés d'application concerne l'extrapolation du calcul par une équation d'état de la fugacité du liquide pur à l'état surfondu autrement dit à une température inférieure à celle du point triple du constituant sachant que l'équation d'état a été paramétrée pour bien représenter le voisinage du point critique. L'autre inconvénient est inhérent à la qualité des données de différence de volume molaire et de différence de chaleur spécifique entre l'état liquide et l'état solide.

Enfin, une préoccupation commune à ces deux méthodes réside dans le calcul de la fugacité en mélange (à l'état vapeur ou à l'état liquide selon que c'est un calcul d'équilibre solide/vapeur ou solide/liquide qui est effectué) du constituant susceptible de se solidifier sachant que le ou les paramètres d'interaction binaire de l'équation d'état utilisée sont généralement ajustés sur des valeurs expérimentales d'équilibre liquide/vapeur dont les valeurs de température se situent souvent entre le point triple et le point critique du corps pur considéré. Un axe de recherche pourrait consister dans un premier temps, à comprendre pourquoi la dépendance en température du ou des paramètres d'interaction binaire valable dans le domaine liquide/vapeur ne l'est plus pour des températures inférieures à la température du point triple du constituant susceptible de se solidifier. Une autre voie repose sur la réalisation d'un calage dédié du ou des paramètres d'interaction binaire sur des données expérimentales d'équilibres solide/vapeur ou solide/liquide ; toutefois, cette façon de procéder annihile le caractère prédictif espéré et contraint à l'utilisation de jeux de valeurs de paramètres d'interaction binaire différents suivant le type d'équilibre de phases calculé, liquide/vapeur ou solide/fluide.

10.4 La réconciliation des données mesurées

« En théorie, il n'y a pas de différence entre la théorie et la pratique. Mais, en pratique, il y en a. »

J. L. A. VAN DE SNEPSCHEUT (1988)

Contexte et idée de base

Les données mesurées sur une unité pilote ou industrielle constituent le fondement sur lequel s'appuient tout contrôle et toute évaluation de ses performances. La fiabilité des données mesurées est très importante que celles-ci soient destinées au suivi et à la surveillance de l'installation ou au calage d'un modèle de simulation de l'unité.

Dans la pratique, les décisions et les interprétations ne sont basées que sur quelques mesures alors que compte tenu de l'utilisation croissante des ordinateurs dans l'industrie, de nombreuses données sont collectées et disponibles pour le suivi de la production, l'optimisation et le contrôle en ligne. Les valeurs mesurées constituent l'assise sur laquelle le contrôle et l'évaluation de la performance sont basés et la pertinence d'une décision est fonction de la qualité des mesures (précision et fiabilité). Les questions qui résultent de ce constat sont :

- Pourquoi ne pas utiliser toutes les données disponibles ?
- Comment améliorer la précision et la fiabilité des mesures ?

Ces deux questions peuvent être rassemblées en une seule idée directrice : comment exploiter l'ensemble des informations fournies par les données disponibles (valeurs mesurées, système d'instrumentation, Process Flow Diagram, contraintes thermodynamiques,) pour en extraire un jeu de valeurs fiables et précises représentant l'état le plus probable du procédé en opération.

La solution consiste, d'une part, à utiliser les redondances du système qui sont, elles-mêmes, une source d'information essentielle et, d'autre part à quantifier les incertitudes de mesure. Ces dernières sont une indication quantitative de la qualité de la mesure et reflètent la confiance donnée à une valeur mesurée.

La réconciliation de données est une approche basée sur un modèle visant à corriger les valeurs mesurées aussi peu que nécessaire en utilisant la redondance du système et l'incertitude de mesure pour que toutes les contraintes du procédé soient satisfaites [68].

Plus précisément, réconcilier les données consiste à utiliser les données issues de l'instrumentation et leur incertitude, les lois de conservation (de la masse et de l'énergie) couplées à des modèles thermodynamiques (pour le calcul des propriétés thermo-physiques des mélanges) afin de fiabiliser les mesures et d'en extraire une information précise et cohérente. Dans certaines parties du procédé, l'ingénieur dispose d'un ensemble de mesures redondant compte tenu des lois de conservation alors que, dans d'autres parties, des mesures manquent et doivent être recalculées (capteurs logiciels). La notion de redondance de l'information est ici un facteur clé. Le principe premier de la réconciliation de données réside dans l'utilisation de la redondance générée par le système « mesures + modèle » comme source d'information pour la correction des mesures. Chaque mesure est ainsi corrigée (le plus faiblement possible) de manière telle que l'ensemble des mesures corrigées satisfassent tous les bilans, et de manière plus générale toutes les contraintes du procédé.

Il faut ici bien insister sur le fait que réconciliation et simulation sont deux techniques différentes mais parfaitement complémentaires : l'une s'appliquant à l'analyse des procédés et l'autre à leur conception ou à leur optimisation (voir tableau 3).

Tableau 3 – Réconciliation de données vs Simulation de procédé.

Réconciliation de données	Simulation de procédé
Utilise un modèle pour améliorer les données	Utilise des données pour améliorer un modèle
Les « entrées » et « sorties » sont interdépendantes	Calcule les « sorties » d'après les « entrées »
Suivi de la performance	Prédiction de la performance
Les valeurs mesurées sont corrigées sur la base de leur incertitude	Les spécifications doivent être vérifiées exactement
La redondance est source d'information	La redondance est source de problème

Les erreurs de mesure

En réalité, une mesure n'est jamais parfaitement précise puisque tout système d'instrumentation est affecté par l'incertitude de mesure. En effet, aucun capteur ne peut être construit absolument exact et précis. Les différentes sources d'erreur sont les suivantes :

- La précision intrinsèque du capteur.
- La dérive du capteur.
- Un défaut de modélisation du phénomène physique mis en œuvre dans le capteur.
- Un défaut d'installation.
- Des fluctuations du système d'échantillonnage.
- L'incertitude due à l'étalonnage.
- Le calcul des compensations ou corrections à apporter aux mesures de débits.
- L'incertitude des systèmes d'acquisition et de transmission.
- Des perturbations externes : variation de la pression atmosphérique, fluctuations de tension pour les instruments électriques.
- Le bruit dû aux instabilités du système.

D'autres sources d'erreurs existent comme par exemple des légères variations liées au système de contrôle du procédé tout comme le fait que les échantillons et mesures ne sont pas saisis rigoureusement au même moment. Utiliser des moyennes sur le temps réduit partiellement ce problème pour les données du procédé, mais ne peut être appliqué pour les analyses effectuées en laboratoire. Finalement, toutes les influences extérieures ignorées ou mal prises en compte se traduisent par des erreurs de l'appareil de mesure : il n'indique pas ce qu'il devrait indiquer.

En pratique, les mesures directes ne fournissent pas toujours toutes les informations requises. Ce qui est désirable, c'est une estimation fiable des indicateurs de performance. Ces indicateurs sont les variables qui contribuent à la connaissance et à l'économie du procédé (par exemple, le rendement d'une opération), ou qui sont liées à la qualité de l'équipement (par exemple l'encrassement dans un échangeur de chaleur ou l'activité d'un catalyseur), aux limites de sécurité (par exemple, une température maximale d'opération), ou à des considérations environnementales (par exemple, une quantité d'émissions de polluants). La

plupart des indicateurs de performance ne sont pas mesurés directement et sont évalués par un calcul basé sur une ou plusieurs valeurs mesurées.

Les conséquences des incertitudes de mesure sont :

- Des bilans masse et énergie non clos au niveau d'une opération unitaire ou de l'installation complète.
- La propagation des erreurs de mesures dans les calculs d'indicateurs de performance (écarts-types élevés).
- Une connaissance correcte indisponible pour prendre des décisions ou comprendre des phénomènes.
- Le résultat d'actions caché dans le bruit de la mesure.

Des procédures pour effectuer une analyse d'erreur étendue ont été documentées, par exemple EUROLAB (2006) [69]. Elles propagent l'incertitude de mesure dans la chaîne de calcul évaluant les paramètres de performance, ce qui permet d'estimer un domaine de confiance pour les résultats calculés. La réconciliation des données va plus loin en apportant une correction aux mesures redondantes pour les rendre cohérentes avec les contraintes du modèle, telles que les bilans de masse et d'énergie ou la stœchiométrie des réactions.

Plus précisément, trois types d'erreurs peuvent être distinguées selon l'attitude adoptée sur les paramètres à l'origine de l'erreur susceptible d'influencer le résultat de la mesure :

1. Les erreurs qui peuvent être corrigées en adoptant un protocole de mesure standardisé : les valeurs des paramètres qui influencent la mesure sont fixés
2. Les erreurs auxquelles il est possible de remédier par une formule correctrice : pour établir une formule correctrice, il faut connaître la perturbation, la mesurer et caractériser son influence sur la mesure par modélisation ou une formule empirique. Il est également possible d'utiliser d'un appareil étalonné tenant compte de la perturbation.
3. Les erreurs générées par des paramètres dont l'influence perturbatrice sur la valeur mesurée n'est pas contrôlée, volontairement ou pas.

Les erreurs de type 1 et 2 sont des erreurs systématiques. Les erreurs systématiques sont liées à une instrumentation défectueuse ou à un étalonnage inexact : un exemple serait l'utilisation de poids erronés ou d'une montre qui retarde. Peu importe la minutie avec laquelle la mesure est effectuée, l'erreur reste non détectée, même si la mesure est répétée. La seule solution consiste à comparer la mesure à une évaluation indépendante utilisant un capteur différent, et une telle procédure permet alors de calibrer correctement le capteur défectueux. Les erreurs systématiques (erreurs déterminées) ont des valeurs définies (elles peuvent être identifiées) qui varient dans une direction donnée (positive ou négative). Elles affectent l'exactitude des mesures et peuvent être corrigées par un calibrage approprié. Les statistiques ne peuvent pas permettre de traiter ces erreurs.

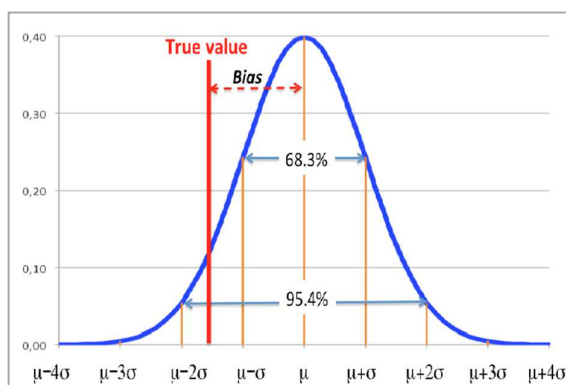
Les erreurs de type 3 sont considérées comme étant aléatoires, elles sont telles que les valeurs mesurées associées fluctuent autour d'une valeur moyenne μ lorsque les observations sont répétées. En d'autres termes, ni le signe ni l'ampleur de ce type d'erreur ne peuvent être prédits avec certitude, elles sont indéterminées. Un phénomène aléatoire peut prendre plusieurs valeurs

possibles sans que l'on ne sache ou veuille annoncer laquelle avec certitude. Un phénomène aléatoire est régi par une loi de probabilité qui est en soi une information extrêmement importante ! Un résultat de mesure suit une loi normale si les conditions suivantes sont obtenues simultanément : les causes des erreurs sont nombreuses, les erreurs sont du même ordre de grandeur, les fluctuations liées aux diverses causes d'erreurs sont indépendantes et additives.

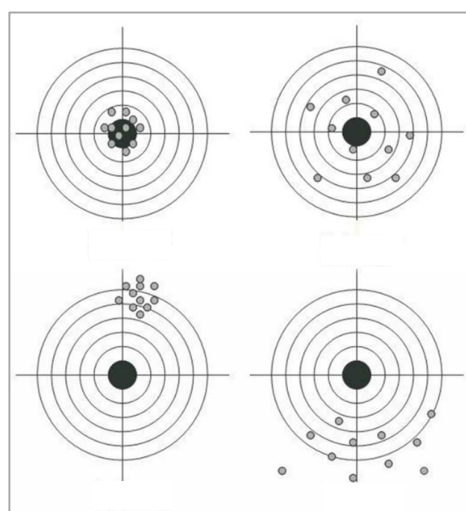
En effet, supposer que les erreurs aléatoires suivent une distribution normale centrée sur μ est une hypothèse fréquente. Les erreurs aléatoires peuvent alors être caractérisées par leur écart type σ (Figure 14). Si cette hypothèse est retenue, 68,3% des mesures se regrouperont dans l'intervalle $[\mu-\sigma; \mu+\sigma]$ et ce niveau de confiance s'élèvera à 95,4% à moins de 2σ de la valeur moyenne μ . Elles affectent la précision et la reproductibilité. Si les mesures sont répétées n fois, la valeur attendue de leur moyenne est également μ , et l'écart-type de la moyenne est $\sigma / \sqrt{n}$. C'est pourquoi la répétition des mesures est un moyen de résoudre le problème des erreurs aléatoires, lorsque la qualité intrinsèque des capteurs ne peut pas être améliorée.

L'erreur de mesure est par conséquent la somme de deux contributions : l'une systématique et l'autre aléatoire.

La figure 14 permet d'illustrer la différence entre précision et exactitude, en comparant le processus de mesure avec le tir sur une cible. L'exactitude ou justesse est liée à l'écart systématique de la mesure par rapport à la valeur vraie (habituellement inconnue). En continuant l'analogie avec le tir, ceci pourrait être corrigé en ajustant le viseur. Pour une mesure, cette imprécision résulte par exemple d'un biais d'instrument et d'un étalonnage incorrect.



(a)



(b)

Figure 14. Comparaison entre précision (dispersion mesurée par l'écart-type σ) et justesse ou exactitude (biais entre la valeur vraie et la moyenne μ des mesures).

La précision, pour l'analogie du tir, est liée à la dispersion des impacts sur la cible. Une précision faible résulte d'une instrumentation imparfaite et d'une variation des modes opératoires. La précision est liée à la répétabilité de la mesure : une horloge peut être très précise (un compte exact de 3600 secondes à chaque heure) et indiquer systématiquement une heure erronée.

Aux erreurs systématiques et aléatoires, il faut ajouter les erreurs majeures ou sévères (ou points aberrants) qui nécessitent de refaire la mesure et dont la cause peut être une « catastrophe » expérimentale ou une contamination de l'échantillon (par exemple, une entrée d'air lors d'un prélèvement gazeux).

La redondance

La redondance est un concept important de la réconciliation de données puisque c'est la source d'information utilisée pour corriger les mesures. Le niveau de redondance est défini comme le nombre de mesures qui s'ajoutent à l'ensemble de mesures nécessaire pour pouvoir calculer le système.

Les variables décrivant un procédé ne sont pas indépendantes. Elles sont liées par les équations du modèle (bilans, conservation, contraintes d'équilibre, ...). Ces équations permettent de calculer des variables non-mesurées à partir de mesures disponibles, de détecter et même corriger des erreurs de mesure et d'évaluer l'incertitude affectant les variables ainsi calculées. Un système est dit redondant lorsque l'on mesure plus de variables que strictement nécessaire.

La redondance de mesure peut être obtenue de plusieurs façons.

- Une première approche consiste à répéter plusieurs fois la même mesure en utilisant le même capteur. C'est ce qu'on appelle la *redondance temporelle*. En prenant la moyenne des mesures, on peut s'attendre à diminuer l'incertitude découlant d'erreurs aléatoires.
- Une autre façon consiste à dupliquer les capteurs au même endroit du procédé afin de mesurer la même variable : c'est la *redondance spatiale*. Chaque fois qu'il y a plus d'un capteur pour mesurer la même grandeur au même endroit et au même moment, il y a automatiquement une redondance car une seule mesure est nécessaire pour avoir une estimation de la grandeur. Ainsi, dans un procédé dont les variables sont susceptibles de fluctuer avec le temps, la redondance de mesure peut également être réalisée en installant plusieurs capteurs afin d'obtenir plusieurs mesures simultanées de la ou des mêmes variables. Cette procédure permet non seulement de réduire l'incertitude en faisant la moyenne des valeurs mesurées, mais aussi de détecter les erreurs grossières résultant de la défaillance des capteurs. Une telle approche est utilisée pour certaines mesures de sécurité critiques, couplée avec un logiciel de comparaison qui met en œuvre un schéma de vote lorsque des mesures contradictoires sont obtenues. Cependant, ce type de redondance de capteurs est coûteux et n'est pas appliqué systématiquement à toutes les variables de procédé.
- La *redondance structurelle* est obtenue quand une variable peut être déterminée au moyen de plusieurs capteurs mesurant des variables différentes, en utilisant les équations de connexion qui lient ces variables mesurées à la variable à estimer. Par exemple, la mesure de variables de même nature reliées entre elles par une équation de bilan matière comme le débit d'entrée et les deux débits de sortie d'un séparateur. Une autre possibilité consiste à mesurer des variables de natures différentes (température et débit, par exemple) reliées entre elles par une équation de bilan thermique.

La figure 15 illustre schématiquement différents types de redondances.

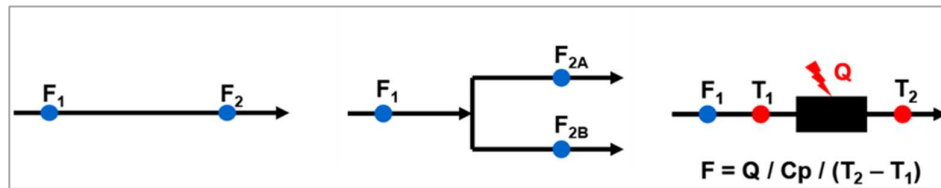


Figure 15. Redondances spatiale et structurelles.

Pour qu'un système soit déterminé, un certain nombre de variables doivent être spécifiées, cela permet de définir le nombre de degrés de liberté du système [70][71][72] :

$$\text{Nbre de DEGRES DE LIBERTE} = \text{Nbre de VARIABLES} - \text{Nbre d'EQUATIONS} \quad \text{Eq. 18}$$

Si le nombre de mesures est plus élevé que le nombre de degrés de liberté, le système devient redondant. Le nombre de redondances peut ainsi se définir comme suit :

$$\text{Nbre de REDONDANCES} = \text{Nbre de VARIABLES MESUREES} - \text{Nbre de DEGRES DE LIBERTE} \quad \text{Eq. 19}$$

Le nombre de redondances peut également s'écrire :

$$\text{Nbre de REDONDANCES} = \text{Nbre d'EQUATIONS} - \text{Nbre de VARIABLES NON MESUREES} \quad \text{Eq. 20}$$

Formulation du problème de réconciliation et équations du modèle – Résolution

Pour appliquer la technique de réconciliation de données, les informations nécessaires sont les suivantes :

- Un modèle du procédé, c'est-à-dire un ensemble de relations mathématiques qui lient les valeurs de toutes les variables de procédé ;
- Un ensemble de mesures, fournissant des valeurs expérimentales pour les variables de procédé, ou un sous-ensemble de celles-ci ;
- Une estimation de l'incertitude de mesure, sous la forme d'un écart type pour chaque valeur mesurée.

Les mesures utilisées ne sont pas des valeurs instantanées mais des valeurs moyennes effectuées sur un intervalle de temps permettant de prendre en compte suffisamment d'analyses qui sont les mesures effectuées le moins fréquemment. En effet, si une température peut être mesurée toutes les deux secondes, la mesure d'une fraction molaire peut prendre quelques minutes.

Les équations du modèle permettront soit de calculer les valeurs des variables non mesurées à partir des mesures, soit d'exploiter les redondances structurelles et spatiales pour vérifier la cohérence des mesures, identifier et éventuellement corriger les erreurs grossières et réduire l'incertitude affectant les variables estimées.

Finalement, la technique de réconciliation de données consiste à admettre que toutes les mesures sont entachées d'erreurs et qu'elles vont prendre des valeurs corrigées dites « valeurs réconciliées » différentes des valeurs mesurées. Ces valeurs réconciliées doivent, d'une part, vérifier les équations de contraintes, et, d'autre part, rendre minimum la somme des carrés des écarts entre valeurs réconciliées et valeurs mesurées, ces écarts étant pondérés

par les écarts-types correspondants [73][74]. Mathématiquement, dans le cas d'un procédé en régime stationnaire, il s'agit d'un problème de minimisation sous contraintes :

$$\text{Min} \left[\sum_{i=1}^{MES} \left(\frac{Y_i - y_i}{\sigma_{yi}} \right)^2 \right]$$

Eq. 21

Contraintes d'égalité $F(X_j, Y_i) = 0$

Contraintes d'inégalité $G(X_j, Y_i) \geq 0$

y_i	valeur mesurée de la variable i ,
Y_i	valeur réconciliée de la variable i ,
X_j	valeur réconciliée de la variable non mesurée j ,
σ_{yi}	écart-type « mesuré » de la valeur mesurée i ,
MES	nombre de valeurs mesurées,
$NMES$	nombre de valeurs non mesurées.
NEQ	nombre d'équations

Les équations du modèle $F(X_j, Y_i) = 0$ et les contraintes d'inégalité

Les équations utilisées dans un modèle de réconciliation de données sont principalement les équations de conservation les équations de bilan matière, bilan des espèces, bilan atomique ou bilan stœchiométrique (pour les réacteurs) et bilans d'énergie. Les équations de liaison permettant de calculer les variables mesurées en fonction des variables d'état sont ajoutées au modèle. Par exemple, les débits molaires de chacun des constituants d'un courant matière sont utilisés comme variables d'état, tandis que les variables mesurées sont, par exemple, le débit massique total et les fractions molaires des composés. Dans ce cas, sont ajoutées au modèle, les équations permettant d'une part, de calculer le débit massique total à partir des débits molaires partiels et des masses molaires des constituants et, d'autre part, de signifier que le débit molaire partiel d'un constituant est égal à sa fraction molaire multiplié par la somme des débits molaires partiels de tous les constituants.

Parmi les contraintes d'égalité, se trouvent également les équations de connexion entre les opérations unitaires.

Les équations d'équilibre de phase sont également utiles pour augmenter le niveau de redondance dans un problème de réconciliation. Elles peuvent être considérées chaque fois qu'un flux peut raisonnablement être supposé saturé (soit à son point de rosée, soit à son point de bulle) ou à l'équilibre de phase liquide/vapeur. Pour cela l'utilisation d'un modèle thermodynamique est nécessaire, il sera considéré comme parfaitement exact dans le calcul de minimisation.

En règle générale, pour la réconciliation des mesures, des modèles de procédé moins complexes que pour la simulation sont utilisés. Ils se résument généralement aux équations de conservation (matière, énergie) et à quelques contraintes d'équilibre. En particulier, il est recommandé d'ignorer les équations de prédiction de performance (par exemple des corrélations permettant d'estimer un coefficient de transfert de chaleur ou calculer la température de sortie d'un compresseur en imposant la valeur de l'efficacité isentropique ou imposer un écart à l'équilibre pour une réaction chimique). En effet, un des objectifs

principaux de la réconciliation de données est d'obtenir, à partir de mesures brutes, des estimations de qualité des performances du procédé, par exemple en suivant l'évolution d'un coefficient de transfert de chaleur pour détecter l'encrassement. Comme l'idée est de détecter des écarts par rapport aux conditions nominales, il est préférable d'éviter de corriger les mesures en se fiant aux valeurs prédites par les équations de dimensionnement. Néanmoins, les paramètres et indicateurs de performances jouent le rôle de variables non mesurées et sont estimés par la résolution du problème de réconciliation.

Les intervalles de variabilité de chaque variable du système délimités par une borne inférieure et une borne supérieure représentent les contraintes d'inégalité.

Analyse préliminaire du système et résolution

Il est primordial que suffisamment d'équations soient disponibles pour calculer les variables non mesurées à partir des variables réconciliées. Une condition nécessaire est d'avoir dans le modèle plus d'équations que de variables non mesurées. Cependant, cette condition de redondance globale n'est pas suffisante : si les mesures ne sont pas correctement réparties, une partie du système pourrait être réconciliée, alors que d'autres parties du système seraient non redondantes.

Avant de résoudre le problème de validation, une analyse préliminaire et une classification des variables sont nécessaires pour identifier les variables non observables ainsi que les mesures non redondantes. Cette analyse permet de classer les variables selon des critères d'observabilité et de vérifier l'existence d'une solution avant de tenter d'exécuter le calcul. Les variables mesurées peuvent être classées : a) comme redondantes, ce qui permet de les estimer au moyen du modèle lorsque leur mesure n'est plus disponible ou qu'elle semble affectée d'une erreur sévère ; b) comme non redondantes, elles ne peuvent être corrigées, et leur estimation repose uniquement sur leur mesure directe. De même, les variables non mesurées sont classées comme observables (estimées grâce au modèle au moyen d'autres mesures) ou non observables. L'algorithme de réconciliation ne corrige que les variables redondantes. Si certaines variables ne sont pas observables, il sera nécessaire soit d'ajouter des valeurs mesurées soit d'ajouter des contraintes au problème. L'analyse préliminaire peut également détecter les variables spécifiées (en particulier celles qui ne dépendent que de facteurs constants) et identifier une redondance triviale, où une variable mesurée ne dépend pas du tout de sa valeur mesurée mais est déduite uniquement du modèle. Enfin, l'analyse identifie également les équations du modèle qui n'influencent pas la réconciliation, mais sont simplement utilisées pour calculer certaines variables non mesurées comme les indicateurs de performances par exemple (rendement, ...). Ces tests préliminaires sont extrêmement importants et peuvent être réalisés automatiquement grâce à un algorithme.

Le degré de correction du système est calculé par la valeur de la fonction objectif au minimum. Les termes individuels de la fonction objectif sont appelés « pénalités » :

$$Penalité_i = \left(\frac{Y_i - y_i}{\sigma_{yi}} \right)^2$$

Eq. 22

Le problème de réconciliation de données tel que défini ci-dessus présente les caractéristiques suivantes :

- Les valeurs réconciliées Y_i satisfont toutes les contraintes du système.
- La correction $Y_i - y_i$ est pondérée par l'incertitude de mesure σ_{y_i} en tenant compte de la précision intrinsèque des différents dispositifs de mesure.
- La correction est calculée simultanément pour toutes les valeurs mesurées.
- Les valeurs réconciliées sont les valeurs les plus proches des valeurs mesurées susceptibles de représenter l'état réel du système (à condition qu'il n'y ait pas d'erreurs systématiques).

La formulation générale décrite ci-dessus pour un modèle non linéaire en régime permanent peut être résolue numériquement en utilisant des algorithmes de programmation non linéaires. Deux méthodes sont généralement utilisées pour résoudre le problème de réconciliation de données : la méthode de LAGRANGE [75] et la méthode SQP-IP.

- La méthode du multiplicateur de LAGRANGE consiste à introduire une variable supplémentaire λ (le multiplicateur de LAGRANGE) et à considérer la fonction suivante à minimiser :

$$\sum_{i=1}^{MES} \left(\frac{Y_i - y_i}{\sigma_i} \right)^2 + \lambda^T F(X_j, Y_i)$$

Eq. 23

cela permet de transformer la question en problème non contraint. Le système d'équations aux dérivées partielle par rapport à X , Y et λ (gradient de la fonction de LAGRANGE) est résolu par la méthode de NEWTON-RAPHSON pour les cas de faible dimension et par la méthode développée par CHEN and STADTHERR [76] dont les algorithmes incorporent une méthode de contrôle du pas d'optimisation telle que Powell's Dogleg pour les problèmes de très grande dimension. Ils tiennent compte du fait que le Jacobien est une matrice creuse. La fonction lagrangienne présentée ci-dessus ne permet pas de traiter les inégalités, la technique de relaxation utilisée n'est efficace que lorsque la solution du problème est proche ou sur les bornes ; lorsque la solution est clairement au-delà des bornes, le solveur atteint les bornes sans pouvoir proposer une direction de recherche alternative qui considérera les bornes comme des contraintes supplémentaires du problème.

- La méthode SQP-IP combine des idées issues de la programmation quadratique séquentielle (SQP) et des méthodes Interior-Point (IP). Les méthodes SQP permettent la résolution directe du problème non linéaire, à chaque itération une approximation du problème original est résolue : la fonction objectif est approximée par une fonction quadratique (visant à minimiser les dérivées de premier et de deuxième ordre) et les contraintes sont linéarisées au voisinage de l'estimation courante de la solution. Traditionnellement, cette méthode n'intègre pas de contraintes d'inégalité. Les inégalités sont prises en compte par des méthodes de point intérieur qui assurent d'avoir une séquence d'itérations qui sont strictement à l'intérieur de l'ensemble réalisable [77][78][79].

Le tableau 4 compare les avantages et inconvénients des méthodes de Lagrange et SQP-IP.

Tableau 4 – Comparaison des méthodes de Lagrange et SQP-IP.

	Méthode de Lagrange	SQP-IP
Taille du système (nombre de variables)	Conçue pour les grands systèmes avec gestion des matrices creuses	Conçue pour les grands systèmes avec gestion des matrices creuses
Bornes des variables	Non considérées mais gérées par une méthode de relaxation	Considérées comme faisant partie de l'ensemble des contraintes du problème mathématique
Robustesse	Très bonne tolérance pour les systèmes mal initialisés	Capable de surmonter des points initiaux incohérents
Efficacité	Très sensible aux paramètres internes à la méthode comme le nombre d'étapes entre les évaluations de la matrice jacobienne	Peu d'évaluations du Jacobien et des résidus : gain de mémoire et de temps de calcul. Parfois mauvaise convergence pour des systèmes avec un nombre de redondance égal à zéro

Les valeurs mesurées peuvent servir de valeurs initiales pour ces variables. La connaissance du procédé permet habituellement d'estimer des valeurs initiales acceptables des variables non mesurées. Aucune valeur initiale évidente n'existe pour les multiplicateurs de Lagrange, mais les algorithmes de résolution ne sont pas trop exigeants à cet égard.

Réduction de l'incertitude – Analyse de sensibilité

L'écart type de chaque variable réconciliée (mesurées et non mesurées), appelé écart-type réconcilié, est calculé à partir d'une étude de sensibilité [80] qui calcule quelle serait la répercussion d'une déviation unitaire d'une variable mesurée sur les grandeurs réconciliées. Une fois la convergence obtenue et après linéarisation, les valeurs réconciliées des variables mesurées et non mesurées sont exprimées sous forme de combinaison linéaire des valeurs mesurées. En utilisant le calcul de la propagation des erreurs, il est alors possible d'évaluer l'incertitude réconciliée des valeurs réconciliées sur la base de ces coefficients et de la précision des mesures.

$$Y_j = \sum_{i=1}^{MES} \left(\frac{\partial Y_j}{\partial y_i} \right) y_i$$

Eq. 24

$$X_j = \sum_{i=1}^{MES} \left(\frac{\partial X_j}{\partial y_i} \right) y_i$$

Eq. 25

Ainsi, si les valeurs mesurées y_i sont considérées comme étant indépendantes, la variance d'une valeur réconciliée Y (ou d'une valeur calculée X initialement non mesurée) peut s'écrire :

$$var(Y_j) = \sum_{i=1}^{MES} \left(\frac{\partial Y_j}{\partial y_i} \right)^2 var(y_i)$$

Eq. 26

L'écart-type étant égal à la racine carrée de la variance, l'écart-type des valeurs réconciliées σ_{Y_i} est ainsi calculé.

Les variables (mesurées ou non mesurées) qui activent leurs bornes sont considérées comme des constantes lors du calcul de l'écart-type réconcilié des autres variables. En pratique, l'incertitude réconciliée σ_{Y_i} (en valeur absolue) est toujours inférieure ou égale à l'incertitude de la mesure correspondante. Si les deux valeurs sont égales, cela indique une variable qui, en fait, ne peut pas être réconciliée.

Par conséquent, les deux changements principaux obtenus par la réconciliation de données par rapport au jeu de données mesurées utilisé sont : les valeurs mesurées sont corrigées par les valeurs réconciliées ; l'incertitude des valeurs mesurées est corrigée par l'incertitude des valeurs réconciliées. La figure 16 illustre le résultat caractéristique de la réconciliation de données présenté ci-dessus. La courbe noire indique la distribution normale autour de la mesure y_i avec son incertitude σ_{y_i} , et la courbe verte indique la distribution normale de la valeur réconciliée avec son incertitude réconciliée. La correction de la valeur mesurée représente un déplacement horizontal de la distribution normale, et la correction de l'incertitude correspond à un changement de la forme de la courbe (de plus en plus pincée quand l'écart-type diminue).

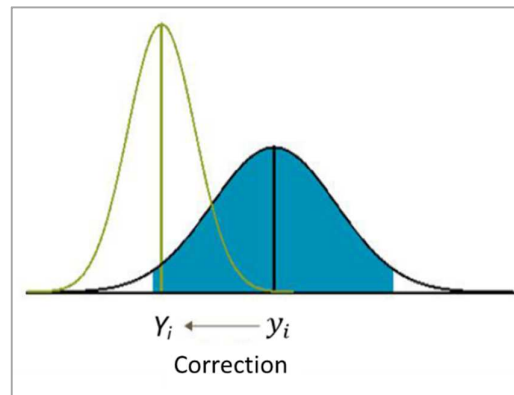


Figure 16. Résultat de la réconciliation de données.

L'amélioration de l'incertitude d'une valeur mesurée peut se traduire sous la forma du gain :

$$Gain_i = 100 \left(\frac{\sigma_{y_i} - \sigma_{Y_i}}{\sigma_{y_i}} \right)$$

Eq. 27

Cependant, l'analyse de sensibilité permet également de répondre aux questions suivantes :

- Quelles sont les mesures qui exercent un effet significatif sur l'écart type réconcilié des variables ? Ce sont les contributeurs à l'écart-type réconcilié d'une variable Y_j donnée, leur contribution peut se calculer :

$$Contrib_i = \frac{\left(\frac{\partial Y_j}{\partial y_i} \right)^2 var(y_i)}{var(Y_j)}$$

Eq. 28

- Parmi ces contributeurs, quelles sont les valeurs mesurées dont il faut améliorer la précision pour réduire encore plus l'écart-type réconcilié de la variable ? Ceux qui ont une contribution significative à l'écart-type réconcilié de la variable et un faible gain.

- De combien est-ce que la valeur réconciliée d'une variable donnée changera si la valeur d'une mesure est changée ? Ceci s'appelle la sensibilité, c'est la valeur de la dérivée partielle de cette variable par rapport à la mesure qui permettra de quantifier le changement.

La réponse à la première question ci-dessus est particulièrement importante pour l'analyse des indicateurs de performance (KPI) qui sont généralement calculés en fonction d'autres variables, les incertitudes de ces variables contributives ont une incidence directe sur l'incertitude réconciliées des KPI. En évaluant la variance des variables réconciliées, il est possible d'identifier les mesures les plus importantes. Certaines mesures ont un impact très important sur les valeurs réconciliées des indicateurs de performance et sur leur incertitude : une attention particulière doit être portée à ces mesures et il peut être judicieux de dédoubler les capteurs correspondants.

Un exemple de l'ensemble de l'information recueillie sur une valeur mesurée de débit gazeux grâce à la réconciliation de données est présentée sur la figure 17.

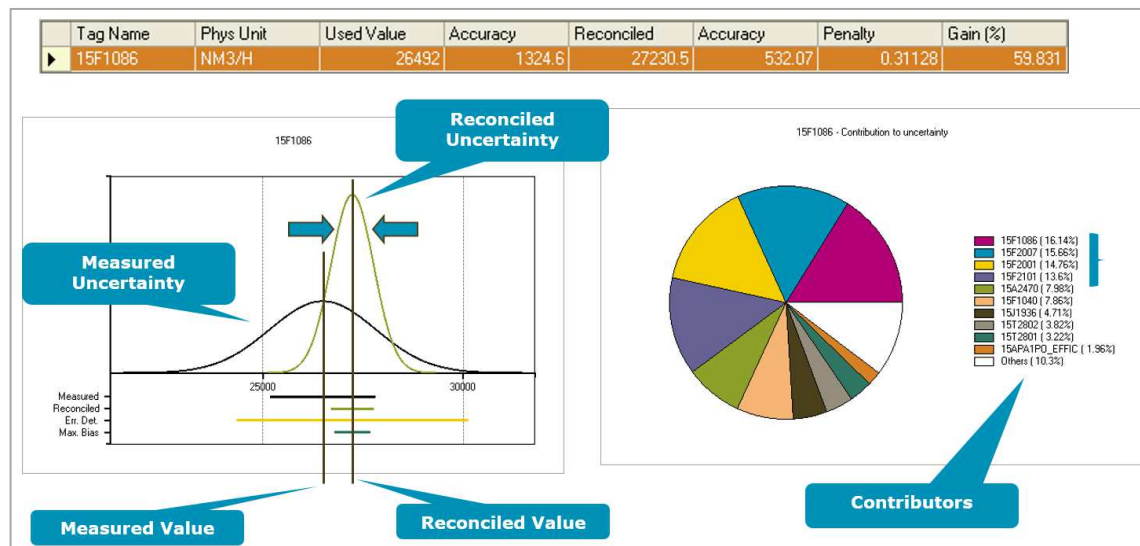


Figure 17. Information issues de la réconciliation de données pour une valeur mesurée de débit gazeux.

Finalement, la réconciliation de données permet de classer les valeurs mesurées en quatre catégories en fonction notamment de la valeur du gain et de l'écart entre la valeur réconciliée et la valeur mesurée :

- Les mesures correctes : leur gain est très supérieur à 10% et elles présentent une faible différence entre la valeur mesurée et la valeur réconciliée.
- Les mesures qui doivent être contrôlées avec attention : leur gain est inférieur à 10% (peu ou pas d'effet de redondance), leur valeur réconciliée dépend essentiellement (et parfois seulement) de leur propre valeur. Toute information supplémentaire (connaissance du procédé, conditions nominales) est bonne à prendre. Un étalonnage méticuleux de ces capteurs est fortement recommandé.
- Les mesures incorrectes (voire aberrantes) : leur gain est très très supérieur à 10%, il est nécessaire de comprendre pourquoi.

- Les mesures qui peuvent être éliminées sans perte d'information : leur valeur réconciliée dépend plus des équations de contraintes que des valeurs mesurées.

La réconciliation de données peut faire des merveilles mais pas de miracle : certaines mesures doivent absolument être fiables.

Cohérence de la solution obtenue

Après la résolution du problème de réconciliation de données, la recevabilité de la correction de y_i à Y_i peut être vérifié au moyen de tests statistiques présentés ci-dessous. Pour cela différents tests sont envisagés.

Ainsi le premier test consiste simplement à vérifier si les valeurs réconciliées sont à l'intérieur des limites définies par l'utilisateur qui décrivent un fonctionnement acceptable de l'unité pilote ou industrielle.

Les tests statistiques, quant à eux, ont pour objectifs de s'assurer de la cohérence statistique de la solution (test du Chi-carré) et d'identifier d'éventuelles erreurs grossières.

La valeur de la fonction objectif à convergence, à savoir la somme des pénalités, est un indicateur de la qualité de la solution obtenue. Le seuil χ^2 (Chi-carré) permet de détecter les erreurs grossières potentielles, soit dans les mesures, soit dans le modèle. Une erreur grossière peut être suspectée lorsque la valeur de la fonction objectif est supérieure à la valeur théorique de χ^2 évaluée pour un niveau de confiance donné (par exemple 95%) et un nombre de degrés de liberté égal au niveau de redondances du système. En effet, par définition, la loi du Chi-carré est la loi suivie par une variable construite par sommation des carrés de variables indépendantes qui suivent une distribution gaussienne, sa valeur dépend du nombre de degrés de liberté. Cette condition peut s'écrire de la façon suivante, si elle n'est pas satisfaite, cela signifie que la présence d'une erreur grossière (ou d'une erreur de modélisation) est soupçonnée.

$$\sum_{i=1}^{MES} \left(\frac{Y_i - y_i}{\sigma_{yi}} \right)^2 < \chi_{95\%, NEQ-NMES}^2$$

Eq. 29

Il s'agit alors de localiser l'erreur grossière, autrement dit d'identifier le capteur fautif. Pour cela deux critères individuels sont envisageables [81] :

- Pénalité très élevée (> 4) : une mesure est si fortement corrigée que sa valeur réconciliée n'est plus dans l'intervalle de confiance de 95% défini par la distribution de sa valeur mesurée.
- Impact le plus élevé : l'élimination d'une mesure diminue fortement la valeur de la fonction objectif (somme des pénalités). Le problème est résolu en éliminant de façon individuelle et itérative chaque variable mesurée une à une de façon à détecter la variable qui a l'impact le plus élevé sur la valeur de la fonction objectif. C'est le critère le plus performant pour repérer les erreurs grossières.

Quelles sont les dispositions à prendre pour réduire les conséquences d'une erreur grossière ? Résoudre à nouveau le problème de réconciliation en ignorant la mesure suspecte, d'autres valeurs peuvent apparaître comme erreurs grossières alors qu'elles ne l'étaient pas au départ ;

réitérer le processus de détection jusqu'à ce qu'aucune erreur grossière n'apparaissent dans la solution. Une autre possibilité consiste à relaxer l'incertitude de la valeur mesurée concernée. Cela signifie que l'incertitude de mesure (calculée d'après les données du fabricant du capteur ou prise par hypothèse) était trop stricte pour commencer. Relâcher cette incertitude permet de réviser cette hypothèse initiale et de remplacer l'incertitude initiale par une plus grande.

Pour résumer, un algorithme de réconciliation de données avancé comprend les cinq étapes présentées sur la figure 18 : validation et filtrage des données brutes, résolution du problème de réconciliation, détection des erreurs grossières, élimination des erreurs grossières et analyse de sensibilité.

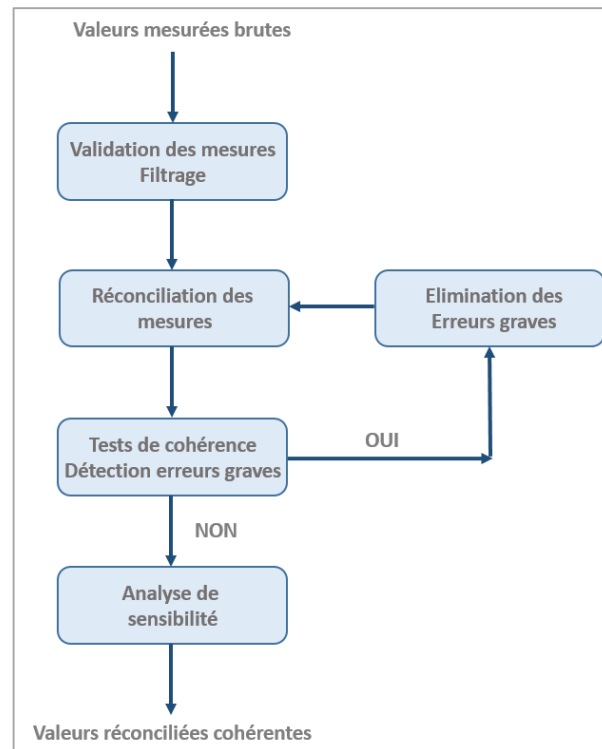


Figure 18. Etapes d'un algorithme de réconciliation de données.

Les mesures brutes, qu'elles soient collectées automatiquement ou non, passent une première étape de validation et de filtrage, afin de détecter des valeurs aberrantes provoquées par une défaillance des instruments de mesure ou de transmission (débits négatifs, température ou pression invraisemblables) et/ou les valeurs exceptionnellement non renseignées par le système : à chaque valeur mesurée est associée une valeur limite haute et une valeur limite basse, si la valeur mesurée est en dehors de l'intervalle défini par les limites, elle est automatiquement remplacée selon les cas par une valeur définie par l'utilisateur (valeur connue sur la base de l'expérience, valeur calculée par un modèle de simulation dans les mêmes conditions), par la borne haute ou la borne basse ou par leur moyenne arithmétique. Une valeur est dite filtrée quand elle est modifiée par le programme de filtre, il lui est alors associé une pseudo-incertitude. Le principal souci est d'une part, de maintenir le nombre de redondances du système et, d'autre part, d'éviter le problème de la production d'une solution meilleure qu'elle ne devrait l'être en utilisant la valeur filtrée. Les mesures ainsi filtrées sont ensuite soumises à l'algorithme de réconciliation.

La méthode de réconciliation des données présentée ci-dessus est valable pour les systèmes en régime stationnaire. En pratique, elle est également utilisée pour traiter des mesures pour des procédés fonctionnant à proximité d'un état stationnaire, avec de petites perturbations. Si les mesures sont collectées automatiquement, des valeurs moyennes sont alors calculées et il est possible de combiner l'incertitude de mesure et la variabilité du système en additionnant les variances respectives ; le cas est alors traité avec un algorithme de réconciliation d'état stationnaire. Une telle approche fournit des résultats utiles pour suivre les indicateurs de performance évoluant lentement, tels que les coefficients d'encrassement dans les échangeurs de chaleur ou l'écart à l'équilibre d'une réaction chimique. De plus, toujours avec un algorithme de réconciliation d'état stationnaire, la prise en compte de variation d'inventaires dans des stockages intermédiaires et de délais de transport (dans des canalisations) est réalisable.

Pour le suivi quotidien des performances d'un procédé, cette succession d'étapes peut être programmée automatiquement par un ordonnanceur de façon à exécuter la séquence à intervalles de temps réguliers. Cependant, il faut garder en tête que les outils implémentés doivent s'adapter automatiquement aux différents modes de fonctionnement de l'installation (fonctionnement à charge partielle, arrêt temporaire de différentes sections, conditions hivernales) afin d'assurer une parfaite autonomie du système. Pour cela des tests sont nécessaire en aval de l'étape de filtrage des données afin de détecter le mode d'opération en cours de l'unité et de lui associer, si possible, des valeurs initiales résultats d'une réconciliation de données pour le même mode d'opération dans des conditions voisines.

Une autre application de la technique de réconciliation de données concerne son implémentation hors ligne, en particulier à l'occasion de tests de performances qui sont réalisés lors de la recette d'une unité industrielle afin de vérifier si les performances réelles sont conformes aux performances garanties par le bailleur de procédés. A cette occasion, en plus des mesures accessibles en ligne, il peut être nécessaire de prévoir des campagnes de mesures spécifiques pour analyser certains courants supplémentaires ou estimer les pertes thermiques ou entrée de chaleur afin d'augmenter la redondance et la qualité de l'information fournie au modèle.

Usages et exploitation des données réconciliées

Les avantages de la réconciliation des données sont nombreux et concernent d'une part, le suivi de performance et l'opération du procédé au quotidien, et d'autre part, l'amélioration de sa conception et son évolution :

- L'amélioration de la localisation des capteurs.
- La diminution du nombre d'analyses de routine.
- La réduction de la fréquence d'étalonnage des capteurs : seuls les capteurs défectueux sont étalonnés.
- La suppression des erreurs systématiques de mesure.
- L'amélioration systématique des données de procédé.
- Une image claire de l'état de fonctionnement de l'installation et la réduction du bruit de mesure dans les courbes d'évolution des variables clés.
- La détection précoce des déviations des capteurs et de la dégradation des équipements.
- Des bilans cohérents et fermés pour la comptabilité, le suivi des performances et l'identification de paramètres de modèle de simulation.

- Une connaissance précise des valeurs non mesurées (purge, ...).
- Une connaissance plus précise des indicateurs de performances.
- Un fonctionnement sécurisé plus proche des limites.

La figure 19 résume les différents usages possibles des valeurs réconciliées et de leurs écart-types réconciliés dans l'objectif de l'amélioration de la conception du procédé et des modèles dédiés permettant sa simulation. Quant au développement de modèles de vieillissement, notamment de désactivation du catalyseur, il est nécessaire de disposer de plusieurs jeux de données mesurées brutes correspondant à différentes périodes du cycle de vie du catalyseur dans le procédé pour identifier les paramètres cinétiques correspondant à ces périodes.

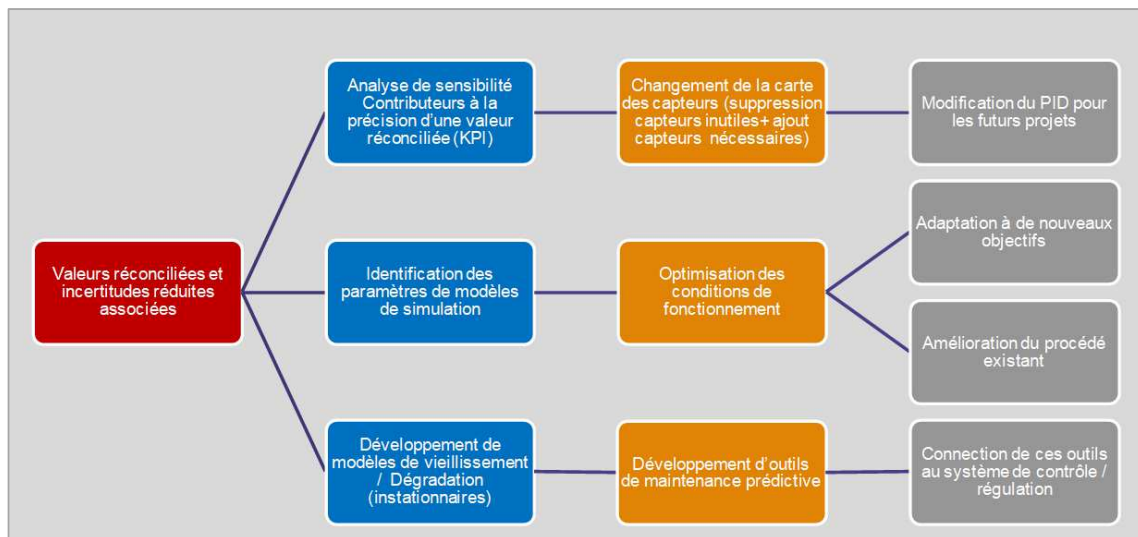


Figure 19. Usages des valeurs réconciliées pour l'amélioration de la conception du procédé.

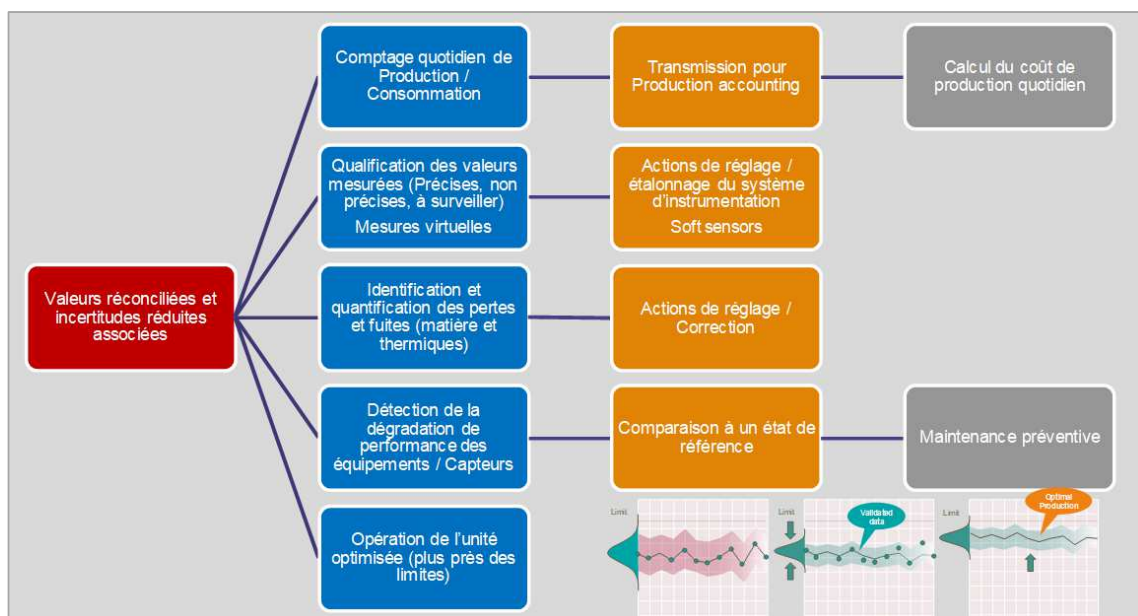


Figure 20. Usages des valeurs réconciliées pour l'exploitation et le suivi de performance du procédé.

La figure 20 résume les différents usages des valeurs réconciliées et de leurs écart-types réconciliés dans l'objectif de l'opération du procédé et du suivi de performance.

Méthodologie d'application de la technique de réconciliation de données à une unité industrielle

Les différentes étapes de la méthodologie et leur chronologie sont rassemblées ci-après.

1) Collecte et vérification des données techniques

- a. Identification des capteurs et des équipements.*
 - i. Nature et localisation des valeurs mesurées d'après le P&ID de l'installation (Process and Instrumentation Diagram): température, pression, composition (sèche ou humide), débit, pertes de charge, masse volumique, humidité, PCI, niveau, %ouverture de vanne, puissance mécanique, ...
 - ii. Choix des courants / Opérations unitaires / Equipements à prendre en compte, à simplifier ou à négliger (courants d'utilités utilisés lors des arrêts d'urgence, ligne de by-pass, courants et équipements utilisés uniquement lors des phases de démarrage ou d'arrêt programmé ou d'urgence).
- b. Identification du nom de chaque Tag dans le PIMS (Process Information Management System).*
- c. Calcul de l'écart-type affecté à chaque valeur mesurée.*
 - i. La variance de chaque valeur mesurée est la somme de la variance de différentes contributions élémentaires indépendantes.
 - ii. Calcul de l'écart-type à partir de la variance pondérée.
- d. Vérification des compensations appliquées aux mesures brutes de débit.*
 - i. Choix de décompenser : re-compenser ou non.
 - ii. Choix de réconcilier directement la perte de charge sur les organes déprimogènes et de faire le calcul de débit dans le modèle de réconciliation de données à partir de la valeur de masse volumique réconciliée.
- e. Prise en compte (ou non) des vannes suffisamment instrumentées pour augmenter la redondance.*
 - i. Corrélation entre le pourcentage d'ouverture et le coefficient de décharge
 - ii. Accès aux valeurs de pression amont et aval et au pourcentage d'ouverture.
- f. Développement de corrélations entre le niveau de liquide et la quantité stockée dans un réservoir donné (collecteur de vapeur, déaérateur) afin de calculer la quantité accumulée ou purgée durant la période sur laquelle les valeurs moyennes sont calculées.*

2) Choix du pas de temps ou de la période sur lequel les valeurs moyennes sont calculées

- a. Conditions de fonctionnement stabilisées.*
- b. Quantification de l'influence éventuelle d'unités cycliques non totalement stationnaire situées en amont ou intervenant dans l'usine ou le procédé étudié (unités Pressure Swing Adsorption ou Temperature Swing Adsorption de purification).*

3) Ajout de pseudo-mesures si nécessaire

- a. Pertes thermiques ou entrée de chaleur (calculées d'après une campagne de mesures).*
- b. Grandeurs non mesurées mais nécessaires : pertes de charge (carte des pressions), ...*

4) Développement, implémentation et test du modèle

- a. *Choix du ou des modèles thermodynamiques à utiliser pour calculer les propriétés volumétriques, thermiques et d'équilibre de phases des mélanges mis en œuvre dans l'unité.*
- b. *Modélisation de chaque courant (matière, thermique, mécanique).*
- c. *Modélisation de chaque équipement/opération unitaire retenu.*
 - i. *Choix des hypothèses (pertes de charge, réactions chimiques, saturation, pertes thermiques).*
 - ii. *Programmation de contraintes supplémentaires d'égalité et/ou d'inégalité (calcul de débits à partir de la mesure de la perte de charge sur un orifice calibré).*
 - iii. *Programmation des équations de performances (KPI).*

5) Validation du modèle : test sur un ensemble de cas réels représentatifs du fonctionnement de l'unité (taux de charge, conditions opératoires, arrêt temporaire de différentes sections, ...)

- a. *Vérification de la cohérence du modèle.*
 - i. *Revue des courants en batterie limite de l'unité.*
 - ii. *Variables non mesurées : lister celles qui présentent une incertitude réconciliée élevée (génération de difficulté de convergence) ; choisir des mesures supplémentaires parmi la liste des contributeurs pour diminuer cette incertitude.*
 - iii. *Vérifier si les variables supposées constantes dans le modèle le sont effectivement.*
- b. *Interprétation d'éventuelles incohérences : tags marqués comme pénalisants la fonction objectif et erreurs grossières, traitement des bornes affectées à chaque tag en cas d'activation.*
- c. *Ajustement de la précision de certaines valeurs mesurées si nécessaire.*
- d. *Modification d'hypothèses de calcul (modèle plus détaillé ou plus simple?).*

6) Tests de fiabilité du modèle sur un longue période (au moins 1 mois)

- a. *Estimation du taux de convergence et de la robustesse du modèle.*
- b. *Concordance des résultats obtenus avec les actions menées sur le site durant la période (réétalonnage des analyseurs, changement de marche ou de charge, ...).*

Un exemple de confirmation de l'efficacité de la réconciliation de données pour calculer les indicateurs de performance d'un procédé

L'objectif de cette section est de présenter un exemple d'application de la technique de réconciliation de données afin de démontrer comment l'utilisation de la redondance et de la dépendance des variables considérées permettent de réduire l'incertitude d'un indicateur de performance. L'exemple retenu concerne une unité de production d'hydrogène par vapo-reformage et l'indicateur de performance est l'efficacité énergétique (Thermal Efficiency Indicator, TEI) définie comme étant le rapport du débit énergétique entrant dans le procédé (essentiellement gaz naturel et eau déminéralisée) et du débit énergétique sortant (hydrogène et vapeur haute pression). Il s'agit d'analyser comparativement les valeurs de cet indicateur et l'incertitude associée selon qu'il est calculé à partir des mesures brutes, à partir des valeurs

réconciliées « en dehors du modèle » à savoir en ignorant la corrélation entre les variables, et à partir des valeurs réconciliées en tenant compte de la corrélation entre les variables.

La variance d'une fonction f de n variables s'écrit à partir de la variance de chacune des variables et de la covariance des variables considérées deux à deux :

$$VAR(f) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 VAR(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} \right) COV(x_i, x_j)$$

Eq. 30

Lorsque la covariance est positive, les deux variables évoluent dans la même direction. Plus elle est élevée et plus les deux variables sont étroitement liées. Si la covariance est négative, alors les deux variables ont une relation négative l'une avec l'autre, ce qui signifie qu'elles évoluent dans des directions opposées.

Le calcul de l'indicateur de performance à partir des valeurs mesurées brutes s'effectue en considérant généralement que les mesures sont indépendantes, la covariance entre deux variables étant alors égale à zéro. Néanmoins, il peut arriver que deux mesures soient dépendantes quand, par exemple, un même analyseur est utilisé pour mesurer la fraction molaire d'un constituant dans deux courants différents. Il est également possible qu'un indicateur de performance dépende de variables non mesurées, il n'est alors pas directement calculable à partir des valeurs mesurées.

Le calcul du TEI à partir des valeurs réconciliées « en dehors du modèle » ne tient pas compte de la dépendance des variables, il conduit ainsi à considérer que leur covariance est nulle. La valeur d'écart-type absolu calculée est inférieure à celle obtenue à partir des mesures brutes. En revanche, l'avantage d'effectuer le calcul à l'aide de données réconciliées « à l'intérieur du modèle » provient du calcul de la matrice de covariance complète entre les valeurs réconciliées permettant de calculer rigoureusement l'incertitude réconciliée de l'indicateur ; cette valeur d'incertitude absolue est nettement plus basse que dans le cas précédent comme indiqué dans le tableau 5 et sur la figure 21.

Tableau 5 – Comparaison de la valeur du TEI et de son écart-type selon la méthode de calcul.

Hypothèses	TEI	Ecart-type relatif (%)	Ecart-type absolu
Valeurs mesurées	1.200	1.96	0.0235
Valeurs réconciliées sans matrice de covariance	1.181	1.15	0.0136
Valeurs réconciliées avec matrice de covariance	1.181	0.34	0.0040

Outre les valeurs du TEI calculées à partir des données mesurées et à partir des données réconciliées, la figure 11 présente comment la valeur réconciliée se situe par rapport à la valeur garantie par le bailleur de procédé et à la valeur attendue calculée par simulation du procédé dans les conditions nominales. Dans le cas présenté provenant d'un test de performance de l'unité, le résultat peut se traduire ainsi : il y a approximativement 97% de chance que la valeur du TEI soit inférieure à la valeur garantie. Bien entendu, ce cas est favorable, il arrive que la valeur réconciliée soit supérieure à la valeur garantie et, dans cette situation, il faut comprendre pourquoi et trouver les corrections à effectuer en utilisant les résultats de l'analyse de sensibilité qui permettront d'identifier le contributeur dont il faut améliorer la mesure ou un réglage de l'unité à modifier ou encore repérer un défaut de conception.

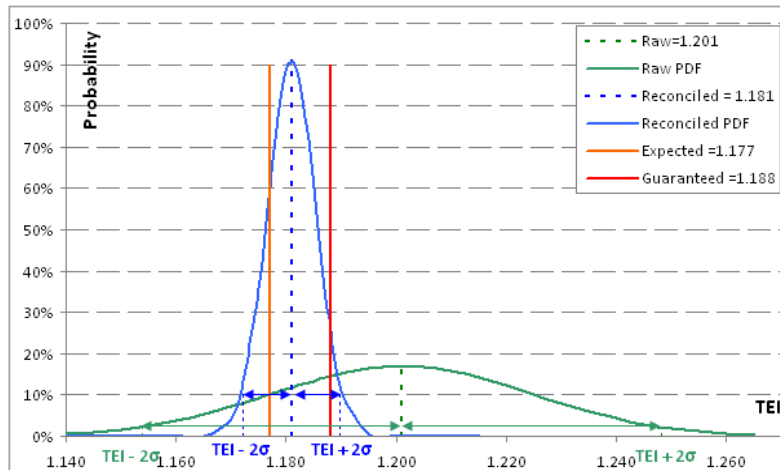


Figure 21. Comparaison entre la valeur réconciliée du TEI, sa valeur calculée à partir des mesures brutes, la valeur garantie et la valeur attendue.

Retours d'expérience et Perspectives

La réconciliation des données est une technologie mature pour les procédés fonctionnant à proximité de l'état stationnaire, pour lesquels un modèle basé sur les lois de conservation en régime permanent est adéquat. Sa mise en œuvre tant sur des mesures provenant d'unités pilotes que sur celles issues d'unités industrielles m'a permis d'aboutir aux conclusions suivantes quant à l'impact de son apport, d'une part, sur l'estimation de la performance et la conception d'un procédé et, d'autre part, aux gains obtenus sur l'opération d'une unité :

- Prise de conscience de la richesse de l'information disponible.
- Moins de discussions interminables : comment calculer les indicateurs de performance ? À partir de quelles valeurs mesurées ? Quelle est l'incertitude du résultat ?
- Moins d'hésitation, lors de la phase de conception, pour sur-instrumenter un pilote ou une usine pour augmenter la redondance.
- Utilisation systématique de la réconciliation de données sur les installations pilotes dont l'objectif est la quantification de performance.
- Nécessité d'adapter le degré de complexité du modèle de réconciliation de données en fonction de l'objectif de l'étude : comptabilité de production, coefficient d'échange de chaleur, écart à l'équilibre d'une réaction chimique.
- Aide au choix de l'emplacement des capteurs lors de l'étape de conception du procédé : à partir de données obtenues par simulation du procédé, il est possible de déterminer quels seront les contributeurs principaux aux indicateurs de performances suivis et par conséquent de choisir l'emplacement et le type de capteur les plus adaptés.
- Certaines usines ou certaines parties d'usines ne sont que très peu instrumentées ou pas redondantes du tout, il n'est alors pas possible de leur appliquer la technique de réconciliation de données. Une campagne de mesures dédiée peut être nécessaire pour augmenter la redondance notamment dans les cas pour lesquels la cohérence du bilan thermique est particulièrement importante (mesures de variables permettant de calculer les pertes thermiques ou les entrées de chaleur).

- La méthodologie d'application de la technique de réconciliation de données à une unité industrielle et notamment l'étape 1 de collecte et vérification des données permet, avant même l'étape de réconciliation proprement dite, d'examiner les données techniques et de détecter, par exemple, des erreurs de compensation pour les débits, des défauts d'étalonnage qui conduisent à des erreurs de comptages de production et/ou de consommation. En effet, l'état réel d'une usine (« as built ») ne correspond pas à l'état prévu lors de sa conception (« as design »), de nombreuses modifications plus ou moins mineures peuvent avoir été réalisées au cours du montage, du démarrage et de l'opération de l'usine.

Malgré beaucoup d'arguments positifs en faveur de la réconciliation de données et une appropriation de la technique relativement rapide en Recherche et Développement, il reste, au niveau industriel, une certaine réticence à utiliser quotidiennement les données réconciliées systématiquement ; la principale raison évoquée étant que c'est un modèle qui a permis d'améliorer leur incertitude.

Sans sous-estimer le niveau actuel de maturité de la technique de réconciliation de données et la pertinence des résultats obtenus par son application à des usines ou à des unités pilotes, il peut sembler que ceux-ci ne valent tant par eux-mêmes que par l'encouragement à poursuivre qui en émane. En effet, des développements doivent se poursuivre dans plusieurs domaines :

- La plupart des implémentations de la réconciliation des données supposent que les erreurs de mesure suivent une distribution gaussienne avec une moyenne nulle et une covariance connue (généralement la covariance diagonale est supposée pour les valeurs mesurées). Les conséquences de ces hypothèses et le bénéfice attendu d'hypothèses plus complexes méritent encore une certaine attention.
- La réconciliation des données basée sur un modèle ignore toute incertitude du modèle, il est considéré exact ; cependant, certaines équations de contraintes (par exemple les bilans d'énergie) font appel à des relations empiriques ou à des modèles thermodynamiques qui ne sont pas totalement exacts. Un cadre de réconciliation de données tenant compte de l'incertitude des modèles thermodynamiques doit encore être élaboré (même si ce dernier a été convenablement choisi et calé sur des valeurs expérimentales).
- La réconciliation des données est utile pour la supervision des procédés, mais elle pourrait également être utilisée pour la conception rationnelle des systèmes de mesure. Les questions typiques qui peuvent être posées sont : où placer les capteurs, quand les rendre redondants, comment minimiser le coût de mesure pour une précision voulue, ou comment maximiser la précision pour un coût d'instrumentation donné ? Des algorithmes génétiques associés à une base de données de capteurs (coût et précision) ont permis de trouver une solution approchée de la solution optimale en partant d'une situation initiale déjà contrainte (capteurs déjà existants, points de mesure à éviter) [82]. Au départ, le programme analyse la solution la plus coûteuse, qui comprend tous les capteurs possibles et conduit donc à la redondance maximale puis l'algorithme liste les décisions possibles : un capteur de type i est-il installé à la position j ? Ce type d'étude est très consommateur en temps CPU car il peut y avoir plusieurs dizaines de milliers d'évaluations de la fonction objectif.

- La réconciliation de données en ligne basée sur des modèles en régime permanent implique la résolution d'un grand ensemble d'équations non linéaires. Une solution robuste est généralement recherchée en utilisant la solution précédente comme première estimation pour le problème suivant. Cette stratégie échoue lorsque la structure du procédé ou l'ensemble des mesures change (arrêt ou mise en service d'une unité, ouverture d'un by-pass, panne de capteur ou mesures indisponibles). Les algorithmes de prise en charge de tels changements de topologie ou de conditions peuvent encore être améliorés.
- Les algorithmes permettant de détecter les capteurs défaillants (pour les ignorer) et de distinguer les perturbations du procédé et les mesures perturbées peuvent être améliorés. En effet, il peut arriver qu'une variable mesurée soit proche du critère d'élimination et soit acceptée dans un jeu de données et rejeté dans un autre, ce qui peut conduire à des solutions relativement différentes pour des jeux de données très voisins. Une autre difficulté réside dans la difficulté de résolution en présence d'erreurs grossières dans les mesures qui sont utilisées pour l'initialisation.
- Pour le suivi de phénomènes transitoires (changement de conditions opératoires, démarrage ou arrêt de l'unité, procédé batch), les algorithmes de réconciliation de données stationnaires ne sont plus adaptés. C'est le cas notamment de la régulation et du contrôle où l'algorithme doit traiter des mesures obtenues avec une fréquence beaucoup plus élevée. Les contraintes des bilans de matière et de chaleur doivent être considérées sous leur forme dynamique : le terme d'accumulation n'est plus nul. Même si des études détaillées ont été publiées sur le sujet [83], les principales difficultés à dénouer sont : a) Le nombre de mesures disponibles croît avec le temps d'où l'utilisation de fenêtres mobiles ; b) Comment résoudre le système d'équations algébro-différentielles (méthode de RUNGE-KUTTA, méthode des collocations orthogonales), connaissance requise des conditions initiales pour les variables différentielles ; c) Les systèmes dynamiques impliquent encore plus d'hypothèses que les systèmes stationnaires (nature de l'écoulement, par exemple) ; d) Calculs très lourds, temps CPU très élevé ; e) Estimation de la qualité des mesures en dynamiques.

10.5 Les conditions d'inflammation des mélanges gazeux

« Les chimistes sont une étrange classe de mortels, poussés par une impulsion presque folle à chercher leur plaisir parmi les fumées et les vapeurs, la suie et les flammes, les poisons et la pauvreté, mais parmi tous ces maux je semble vivre si doucement, que je pourrais mourir si j'échangeais ma place avec celle du roi de Perse. »

J. J. J. BECHER (XVII^{ème} siècle)

Contexte et objectifs

Comme indiqué précédemment dans ce document, c'est dans le cadre de l'étude du remplacement de l'air par de l'oxygène plus ou moins pur dans les procédés d'oxydation catalytiques que j'ai été conduit à étudier tant expérimentalement que de façon théorique les conditions d'inflammation des mélanges gazeux opérés dans ces procédés compte tenu du changement de conditions opératoires conséquence de cette substitution. Les impératifs liés à la sécurité des procédés industriels imposent de connaître précisément les limites d'inflammabilité aux conditions opératoires des mélanges réactifs mis en jeu, voire, leurs limites de détonabilité ; et de posséder certaines notions théoriques à propos de l'inflammation des gaz et des vapeurs d'une part et concernant l'explosion thermique d'autre part.

Malheureusement, les données sont le plus souvent manquantes dès lors que l'on traite avec des mélanges (de combustibles, d'inertes et de comburants), dans des conditions de température et de pression non standards, que ces mélanges sont situés dans des configurations géométriques particulières liées au dispositif industriel et que ces mélanges sont en écoulement. A cette difficulté déjà marquée d'obtenir des données d'inflammabilité dans les conditions opératoires des procédés existants, il faut ajouter que, compte tenu des procédés émergents et des axes de développement des procédés d'oxydation, un champ d'investigation de conditions opératoires encore peu exploré reste à étudier : c'est la raison pour laquelle ce travail a été entrepris.

Une première approche du sujet a été réalisée dans les années 90 et publiée dans le tome 2 du livre « The Technology of Catalytic Oxidations » [84] (coécrit avec les Professeurs Fabrizio Cavani et Ferruccio Trifirò du département de Chimie Industrielle de l'Université de Bologne), puis mise à jour en 2010 à l'occasion de ma thèse en VAE [85]. L'objectif de ce travail était de présenter les processus physico-chimiques conduisant aux explosions chimiques en général, à l'auto-inflammation ou à la propagation d'une flamme de déflagration, en particulier. Une attention toute particulière a été mise sur la compréhension de l'influence des variables opératoires température, pression, composition (richesse, dilution, famille chimique des constituants), vitesse d'écoulement (turbulence), volume des équipements sur les indices d'explosivité relatifs à la formation et à l'allumage d'un mélange inflammable (voir tableau 6) et ceux caractérisant la sévérité d'une explosion (voir tableau 7). En effet, la connaissance détaillée des indices d'explosion et la compréhension des mécanismes pouvant conduire à des situations dangereuses dans les conditions industrielles sont essentielles non seulement et avant tout pour la sécurité des personnes et des équipements mais aussi pour l'amélioration de la productivité des installations.

Quelques notions fondamentales vont être introduites pour définir ces indices. Bien entendu, je ne vais pas reprendre ici l'ensemble des points développés lors de ma thèse, seuls les sujets que j'ai considérés comme étant fondamentaux pour la compréhension et intimement liés aux

problématiques industrielles de sécurité ont été retenus. Plus particulièrement, la détermination expérimentale des limites d'inflammabilité est détaillée : c'est en réalité une synthèse des réponses aux questions auxquelles j'ai été confronté durant l'étape de conception de l'installation expérimentale et au cours des interprétations des résultats obtenus et notamment de leur comparaison avec des résultats de la littérature.

L'influence de particules solides inertes sur les limites d'inflammabilité sera également abordée car la connaissance des limites d'inflammabilité en milieu fluidisé est primordiale non seulement pour la sécurité des réacteurs à lit fluidisé gaz/solide mais aussi pour leur productivité.

Comme pour les autres thématiques présentées dans les sections précédentes, les perspectives et retour d'expérience seront présentés tant au niveau expérimental qu'au niveau des méthodes d'estimation et d'extrapolation des limites d'inflammabilité et des conditions d'auto-inflammation.

Tableau 6 – Indices d'explosivité caractérisant l'aptitude à l'explosion.

	Symbole	Unités
Indices d'explosivité relatifs à la formation d'un mélange inflammable		
Limite inférieure d'inflammabilité	LII	%mol
Limite supérieure d'inflammabilité	LSI	%mol
Teneur maximale admissible en oxygène	LOC	%mol
Température limite inférieure d'inflammabilité (pour les liquides)	T_L	°C
Température limite supérieure d'inflammabilité (pour les liquides)	T_U	°C
Indices d'explosivité relatifs à l'allumage d'un mélange inflammable		
Energie minimale d'inflammation	MIE	J
Délai d'auto-inflammation	τ	s
Température d'auto-inflammation	AIT	°C
Température de flamme froide	CFT	°C
Distance et diamètre de coincement	$d_{ }$ et d_q	mm

Tableau 7 – Indices d'explosivité caractérisant la sévérité d'une explosion.

	Symbole	Unités
Indices d'explosivité caractérisant la sévérité d'une explosion		
Pression maximale durant l'explosion	$p_{\max}$	MPa
Vitesse de flamme	V_s	m/s
Vitesse fondamentale	S_L	m/s
Température adiabatique de flamme	T_{ad}	°C
Vitesse maximale de montée en pression	$(dp/dt)_{\max}$	MPa/s

Notions fondamentales

Les explosions chimiques

Les explosions chimiques, par opposition aux explosions physiques, sont provoquées par une réaction chimique fortement exothermique. Cette réaction peut être soit une réaction de combustion vive mettant en œuvre un mélange comburant/combustible, soit une réaction de décomposition d'un corps pur instable. Il existe deux types d'explosions chimiques : les explosions dites « homogènes » et les explosions dites « hétérogènes ». Les explosions chimiques homogènes sont produites par un mécanisme de combustion qui affecte simultanément la totalité du mélange réactionnel alors que les explosions chimiques hétérogènes sont caractérisées par la frontière qui existe entre les réactifs et les produits de la réaction : le front de flamme. Dans ce cas, les termes homogène et hétérogène ne s'appliquent pas aux phases en présence comme conventionnellement en thermodynamique et en cinétique chimique. En effet, l'expression explosion chimique homogène utilisée ici ne préjuge en rien du mécanisme chimique qui se produit dans une telle explosion ; ce mécanisme peut consister en un ensemble de réactions élémentaires entre substances dans le même état ou non et catalysées ou non par un catalyseur (solide, liquide ou gazeux) ou par les parois du récipient, réactions appelées par les théoriciens respectivement réactions chimiques homogènes et réactions chimiques hétérogènes.

Une explosion chimique est dite homogène si la réaction chimique qui la provoque affecte simultanément la totalité de la masse réactive mise en jeu. Une telle explosion peut se produire dans un corps pur ou dans un mélange comburant/combustible en phase homogène et qui est à tout moment à température uniforme ; dans certaines conditions de température, de pression et de composition, le phénomène débute par une combustion lente, la vitesse de réaction est alors la même en tous les points du système et elle croît jusqu'à atteindre une valeur extrêmement élevée, c'est à dire jusqu'au régime de combustion vive. Une explosion chimique homogène, ainsi définie, peut se produire en phase gazeuse ou en phase liquide. Lorsqu'un tel processus a lieu en phase gazeuse, l'inflammation, terme utilisé pour désigner l'installation du régime de combustion vive, résulte d'une élévation auto-accélérée de la température ; elle est dite spontanée. Historiquement, c'est ce phénomène qui a été désigné par le terme explosion, on parle également d'auto-inflammation. La décomposition exothermique de liquides instables comme les peroxydes organiques est un autre exemple d'explosion chimique homogène : la chaleur dégagée au début de la décomposition d'une partie de la masse de liquide augmente la température de celle-ci et la convection dans la phase liquide due à la production de bulles de gaz de décomposition propage cette augmentation de température à la totalité du liquide ; ainsi la température augmente progressivement et peut devenir si élevée que l'ensemble du liquide explose simultanément. Il existe une autre catégorie d'explosion chimique homogène, ce sont les explosions photochimiques, elles sont initiées par un rayonnement, ce type d'explosion ne sera pas développé.

Dans beaucoup de cas industriels, l'uniformité de la température n'est qu'approximative mais néanmoins vraisemblable surtout si elle est favorisée soit par une agitation naturelle provoquée par un phénomène naturel de convection soit par un brassage mécanique. Une telle explosion est également appelée explosion thermique. Une explosion homogène ne se produit, à partir du moment où le système a été porté à une température où il réagit, qu'après un certain temps qui est appelé période d'induction de l'explosion ou encore délai d'inflammation (τ) ou encore retard à l'inflammation ; cette période d'induction peut varier entre une infime fraction de seconde et quelques heures, voire quelques jours.

Une explosion chimique est dite hétérogène si la réaction chimique qui la provoque, amorcée dans une partie d'étendue restreinte du système, voire ponctuelle, se propage progressivement localement de proche en proche. La réaction chimique fortement exothermique s'accomplit dans une zone de faible épaisseur appelée front de flamme ; zone au-delà de laquelle se trouvent le milieu qui n'a pas encore réagi et en deçà de laquelle se trouvent les produits, à haute température, de la réaction. Ce front de réaction qui se déplace, est le plus souvent lumineux ; il constitue la flamme. C'est dans un laps de temps très court que tous les processus chimiques s'y accomplissent à une température atteignant parfois quelques milliers de degrés. L'hétérogénéité de l'explosion est caractérisée par la frontière qui existe entre les réactifs et les produits de la réaction. Les explosions accidentelles de mélanges gazeux sont le plus souvent des explosions chimiques hétérogènes mais peuvent également être des explosions homogènes.

Les explosions hétérogènes sont de deux types : les déflagrations et les détonations. La distinction théorique entre ces deux catégories d'explosion hétérogène est présentée brièvement ci-après.

- Le phénomène appelé déflagration est un mode de propagation de la zone qui est le siège de la réaction explosive. Ce mécanisme de propagation est conditionné par le transfert de masse et le transfert de chaleur à travers le fluide mis en jeu. Au cours d'une déflagration, la flamme se propage à travers le système à une vitesse inférieure à la vitesse du son dans le milieu (gaz frais en amont de la flamme) et aux conditions considérées (quelques cm/s à quelques centaines de mètre par seconde). La progression de la flamme n'est pas celle du fluide mais celle de l'entrée en réaction chimique, les unes après les autres, des couches de réactifs. Les produits de la réaction et les réactifs n'ayant pas encore réagi sont en mouvement ; ainsi, la déflagration associe une transformation chimique se déplaçant selon une onde à des phénomènes de dynamique du fluide. La vitesse de déplacement des produits de la réaction chimique est de sens contraire à celle de la flamme et la variation de pression à la traversée du front d'onde est négative. Puisque la déflagration consiste en un déplacement subsonique d'un front de réaction, en phase gazeuse, elle est précédée d'une onde de pression qui peut être utilisée comme signal d'alarme d'un système d'extinction.
- Alors que la propagation de la déflagration apparaît comme une succession continue de mises en combustion vive d'éléments de volume adjacents, régie par des phénomènes de transfert de chaleur et de diffusion des radicaux porteurs de chaînes, dans le cas de la détonation, la vitesse de diffusion des radicaux est trop petite par rapport à la vitesse de propagation de l'onde pour expliquer le phénomène constaté. En réalité, la détonation est essentiellement une auto-inflammation continuellement engendrée derrière une onde de choc, qui est elle-même entretenue par l'énergie produite par la combustion. Sachant que la vitesse de toute onde de choc se propageant dans un milieu s'atténue progressivement jusqu'à atteindre la vitesse du son dans les conditions considérées et l'expérience montrant que les détonations stables, et par conséquent l'onde de choc qui les accompagne, sont caractérisées par une vitesse supersonique constante, cette constance ne peut s'expliquer que par un apport constant d'énergie qui ne peut être que d'origine chimique. Ainsi, la détonation est une onde de choc suivie d'une onde de combustion : l'onde de combustion produit l'onde de choc, la seconde précède la première en avançant vers les gaz frais. De plus, l'onde de choc provoque la combustion sur son passage si bien que finalement les deux ondes sont couplées : elles se « nourrissent » l'une l'autre et, une fois le phénomène établi, la distance qui les sépare reste assez petite.

Soit une onde de combustion plane monodimensionnelle se propageant dans une conduite de section constante comme indiqué sur la figure 22, les gaz frais étant au repos, l'onde de combustion se propage vers la droite à une vitesse constante u_u . Dans un repère suivant le déplacement de l'onde, les gaz frais situés en aval de l'onde peuvent être considérés comme se déplaçant à une vitesse u_u par rapport au front de flamme. Ainsi, sur la figure 22, les vitesses sont définies par rapport à un repère lié à l'onde stationnaire.

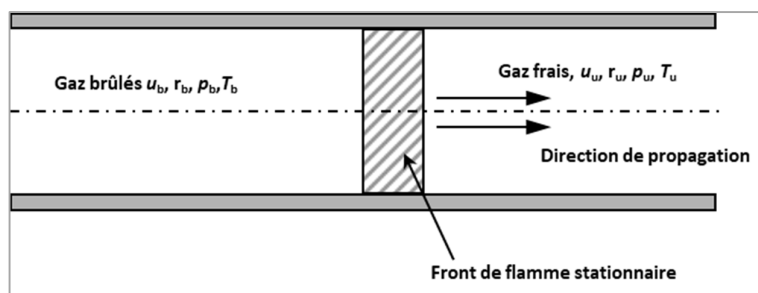


Figure 22. Schéma simplifié d'une onde de combustion monodimensionnelle (déflagration ou détonation).

Une comparaison des différentes variables caractérisant une onde de détonation et une onde de déflagration est présentée dans le tableau 8, c étant la vitesse du son dans le mélange considéré.

Tableau 8 – Différences qualitatives entre la déflagration et la détonation dans les mélanges gazeux.

Propriétés	Détonation	Déflagration
u_u/c_u	5–10	0,0001–0,03
u_b/u_u	0,4–0,7 (décélération)	4–6 (accélération)
Sens du mouvement des gaz brûlés	La vitesse des gaz brûlés est dans le même sens que la vitesse du front de flamme	La vitesse des gaz brûlés et la vitesse du front de flamme ont un sens opposé
p_b/p_u	13–55 (compression)	$\approx 0,98$ (légère détente)
T_b/T_u	8–21 (production de chaleur)	4–16 (production de chaleur)
ρ_b/ρ_u	1,7–2,6	0,06–0,25

Les limites d'inflammabilité (limites de propagabilité d'une déflagration)

Généralement, un mélange combustible/comburant/inerte gazeux homogène est considéré comme étant inflammable si, après allumage par une source d'énergie extérieure, il y a formation d'une flamme capable de se propager dans le mélange. Cependant, la propagation d'une déflagration dans un tel mélange peut être limitée pour différentes raisons : la composition du mélange peut être telle que la flamme une fois apparue ne puisse d'elle-même se propager, le mélange peut ne pas avoir reçu une énergie suffisante pour que la propagation de la flamme puisse se produire ; ou alors, il est possible que, par suite des conditions opératoires, et en particulier à cause de l'exigüité du récipient ou des conditions d'écoulement, la flamme ne soit pas en état de se propager dans la totalité du mélange.

Pour des conditions de température et pression initiales données, la vitesse de propagation de la flamme augmente des faibles richesses jusqu'au voisinage de la stœchiométrie puis diminue pour des richesses plus importantes. La vitesse fondamentale appelée encore vitesse de combustion laminaire (S_L) est la vitesse relative de déplacement de la flamme par rapport au

gaz frais dans des conditions d'écoulement laminaire, c'est une propriété intrinsèque caractérisant la réactivité du mélange inflammable. Elle dépend principalement de la composition chimique du mélange (fractions molaires et nature des substances qui le composent), de la température et de la pression mises en œuvre. Elle caractérise la progression de l'entrée en réaction chimique, les unes après les autres, des couches de réactifs. Elle n'est autre que la vitesse normale de propagation de la flamme dans un tube fermé à une extrémité et ouverte à l'autre, contenant un mélange homogène susceptible de s'enflammer et au repos et dont l'allumage est réalisé à l'extrémité ouverte. Précisons que dans ce cas l'expansion des gaz brûlés ne gêne pas la progression de la flamme puisqu'elle se produit en amont du front de flamme. La vitesse de flamme, quant à elle, est la vitesse spatiale de déplacement de la flamme par rapport à un repère fixe (V_s).

Ainsi, pour les faibles richesses (fraction molaire en combustible inférieure à celle correspondant à la stœchiométrie), comme pour les fortes richesses, il existe une valeur limite de composition pour laquelle la vitesse fondamentale est minimale (voir figure 23) ; ces valeurs limites sont respectivement appelées limite inférieure d'inflammabilité (LII) et limite supérieure d'inflammabilité (LSI). Pour des conditions opératoires données, la flamme ne peut se propager que dans le domaine de composition compris entre la limite inférieure et la limite supérieure d'inflammabilité, domaine où la vitesse fondamentale est strictement positive.

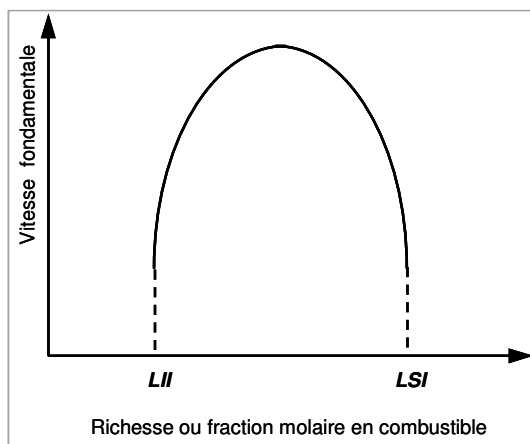


Figure 23. Evolution de la vitesse fondamentale en fonction de la richesse du mélange : définition des limites inférieure et supérieure d'inflammabilité.

Les limites d'inflammabilité d'un combustible peuvent être exprimées par une richesse ou par le pourcentage molaire de gaz combustible dans le mélange total, elles sont définies pour un mélange oxygène/inerte, une température et une pression données. Tout paramètre contribuant à augmenter, respectivement diminuer, la vitesse fondamentale va concourir à élargir, respectivement rétrécir, le domaine d'inflammabilité.

Les limites d'inflammabilité d'un mélange combustible/inerte(s)/oxygène sont fonction de la nature du combustible, de la fraction molaire en oxygène du mélange inerte(s)/oxygène, de la nature de l'inerte, de la pression et de la température du mélange. Quand la fraction molaire en inerte est diminuée ou la fraction molaire en oxygène augmentée dans le mélange, la limite supérieure d'inflammabilité augmente alors que la limite inférieure ne varie que très peu. Ce résultat s'explique facilement ; en effet, à la composition correspondant à limite inférieure, il y

toujours plus d'oxygène que celui nécessaire à la stœchiométrie de la combustion complète alors que pour la composition correspondant à la limite supérieure, le mélange est toujours en défaut d'oxygène par rapport à la stœchiométrie.

La limite inférieure d'inflammabilité ne varie que très peu en fonction de la pression, à part pour les valeurs de pression inférieures à la pression atmosphérique tandis que la limite supérieure a le comportement contraire, si elle ne varie que très peu pour des valeurs de pression inférieures à la pression atmosphérique, l'influence de la pression est considérable pour des pressions supérieures mais il n'existe pas de règle générale, une augmentation de pression peut agrandir ou rétrécir le domaine d'inflammabilité. La température a elle aussi un effet sur les limites d'inflammabilité, pour une dilution donnée, une augmentation de la température a tendance à élargir l'intervalle d'inflammabilité, la limite supérieure augmente et la limite inférieure diminue. La figure 24 présente l'évolution des limites d'inflammabilité en fonction de la température et de la pression pour un mélange combustible/comburant donnée en supposant que la pression élargit le domaine d'inflammabilité.

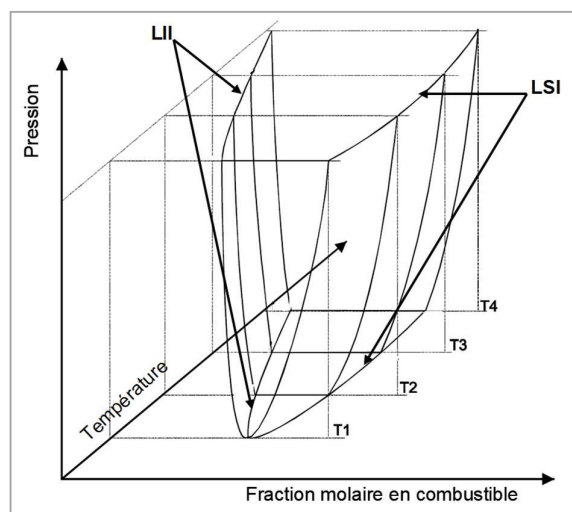


Figure 24. Influence de la température et de la pression sur les limites inférieure et supérieure d'inflammabilité d'un combustible dans l'air.

La figure 25 présente, sur un diagramme Fraction molaire en combustible – Température, les limites d'inflammabilité, la température d'auto-inflammation et la courbe de tension de vapeur d'un combustible dans l'air à pression constante. Il apparaît qu'un mélange de composition fixée ininflammable pour une certaine température peut le devenir lorsque cette dernière est augmentée (franchissement de la courbe des limites inférieures ou de celle des limites supérieures).

Une région particulière est mise en évidence sur la figure 25. La température limite inférieure d'un liquide combustible en mélange avec de l'air, représenté par T_L , est la température pour laquelle la tension de vapeur est telle que la composition de la phase gazeuse au-dessus de la phase liquide correspond à un mélange combustible/air dont la concentration en combustible est la limite inférieure d'inflammabilité pour cette même température T_L . De même, la température limite supérieure correspond à la température T_U pour laquelle la tension de

vapeur du mélange est telle que la composition de la phase gazeuse au-dessus de la phase liquide correspond à sa limite supérieure d'inflammabilité dans l'air.

A température suffisamment élevée, les domaines d'inflammabilité et d'auto-inflammation s'interpénètrent, le mélange restant inflammable à l'intérieur du domaine d'auto-inflammation, de plus, certains mélanges présentent la particularité d'être auto-inflammable tout en n'étant plus inflammables c'est à dire pour une composition (généralement pour une fraction molaire en combustible supérieure à la limite supérieure d'inflammabilité) en dehors du domaine d'inflammabilité.

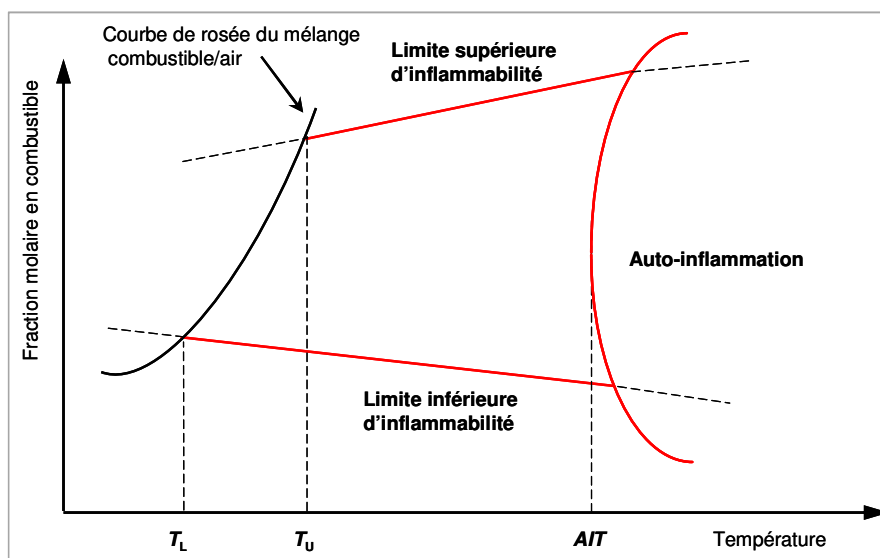


Figure 25. Localisation des zones d'inflammation d'un combustible vapeur dans l'air à pression constante dans un diagramme Fraction molaire – Température.

Pour qu'un mélange gazeux combustible/comburant/inerte de composition donnée s'enflamme, il est nécessaire de lui fournir une certaine quantité d'énergie ; l'énergie minimale d'inflammation, appelée encore énergie minimale d'ignition (MIE), est la plus petite quantité d'énergie à fournir au système pour amorcer l'inflammation puis propager la flamme à la totalité du mélange quand sa composition est comprise dans le domaine d'inflammabilité. Il est clair que plus cette valeur est faible, plus la probabilité d'allumage du système par des sources d'inflammation telles qu'une étincelle électrique ou électrostatique, des frottements ou des points chauds est importante. Précisons que dans la littérature scientifique, une certaine confusion existe quant à la définition de cette grandeur. La figure 26 présente l'évolution de l'énergie d'ignition minimale requise pour enflammer un mélange de dilution donnée en fonction de la richesse de ce dernier ; la courbe d'énergie d'ignition en fonction de la richesse du mélange présente deux asymptotes, une pour la richesse correspondant à la limite inférieure d'inflammabilité et l'autre pour la richesse correspondant à la limite supérieure d'inflammabilité. L'énergie d'ignition minimale qu'il faut mettre en œuvre expérimentalement, pour avoir la certitude d'enflammer un mélange qui peut être inflammable, correspond à l'énergie E_{exp} nécessaire à fournir à un mélange dont la composition correspond à la limite inférieure ou à la limite supérieure d'inflammabilité pour qu'il y ait propagation de la flamme dans la totalité du mélange. Généralement, la limite supérieure, valeur asymptotique des mélanges riches, est atteinte pour des énergies d'ignition

supérieures à celle de la limite inférieure d'inflammabilité, c'est donc elle qui impose la valeur de l'énergie minimale d'ignition E_{exp} .

Autrement dit, pour enflammer un mélange de composition correspondant à la limite supérieure d'inflammabilité, il sera nécessaire de lui fournir au moins une quantité d'énergie égale à E_{exp} , dans le cas où la quantité d'énergie fournie est plus faible, le mélange ne s'enflammera pas ; en revanche cette quantité d'énergie pourra être suffisante pour enflammer un mélange dont la richesse est comprise entre la limite inférieure et la limite supérieure.

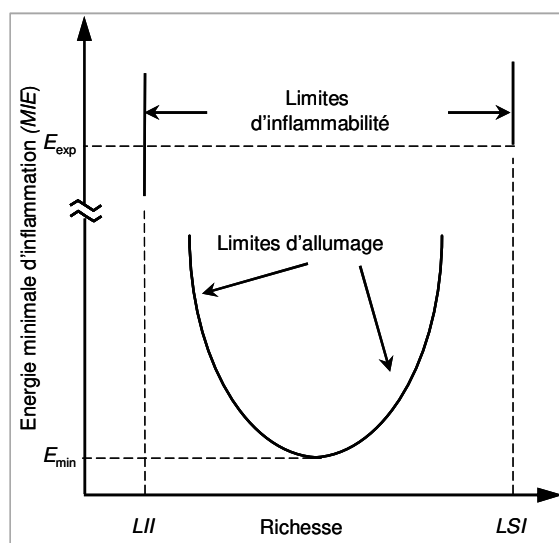


Figure 26. Différence entre les limites d'inflammabilité et les limites d'allumage.

L'énergie d'ignition E_{exp} ne doit pas être confondue avec le minimum E_{min} de la courbe d'énergie d'ignition en fonction de la richesse, ce dernier se situant généralement au voisinage de la stœchiométrie ; fournir au mélange une énergie inférieure à E_{min} ne l'enflammera jamais qu'elle que soit sa composition. Les limites d'allumage (appelées aussi limites d'ignition) telles qu'elles sont définies sur la figure 26 correspondent à l'intervalle de richesses pour lequel le mélange peut s'enflammer s'il reçoit une quantité d'énergie inférieure à la E_{exp} et supérieure à E_{min} ; il est clair que les limites d'inflammabilité sont les valeurs limites des limites d'allumage quand la valeur de la quantité d'énergie donnée tend vers la E_{exp} . L'énergie minimale d'ignition (MIE) dépend de différents facteurs : la dilution du mélange, la nature chimique du combustible, la pression et la température.

La compréhension des facteurs qui contrôlent l'existence des limites d'inflammabilité requiert une connaissance détaillée des phénomènes qui gouvernent la propagation de la flamme. De nombreuses théories ont été proposées pour expliquer l'existence des limites d'inflammabilité, elles sont généralement basées sur la compétition qui peut exister entre le processus de déflagration et d'autres phénomènes physiques, ces derniers dissipant de l'énergie du front de flamme et étant particulièrement efficaces pour des faibles vitesses de propagation de la flamme. Historiquement, plusieurs questions ont été posées : les limites d'inflammabilité mesurées sont-elles des grandeurs fondamentales caractéristiques d'un mélange donné ou reflètent-elles invariablement l'interaction et les échanges de la flamme avec son environnement ? Quels sont les phénomènes physiques en compétition avec la propagation de

la flamme ? Agissent-ils indépendamment les uns des autres ou de façon simultanée ? Existe-t-il une relation simple entre les phénomènes d'extinction et d'allumage ?

La difficulté principale consiste à exprimer de façon quantitative la discontinuité suivante : lors de la dilution progressive d'un mélange inflammable apparaît un point pour lequel la quantité d'énergie et de radicaux libres produits par la flamme n'est plus suffisante pour enflammer la couche voisine de gaz frais alors que l'énergie apportée est théoriquement suffisante, à savoir supérieure E_{exp} . Ainsi, une flamme laminaire peut ne plus être capable de se propager de façon autonome dans certaines conditions, différents mécanismes sont à l'origine de ce phénomène. Ces derniers sont concurrents les uns des autres et chacun est prédominant pour des conditions aux limites et des conditions initiales données, ils peuvent dissiper de l'énergie du front de flamme jusqu'à provoquer l'extinction de la flamme pour une valeur limite de la vitesse fondamentale. Autrement dit, la propagation de la flamme n'est possible que si la valeur réelle de sa vitesse fondamentale est supérieure ou égale à cette vitesse limite, dans le cas contraire, la vitesse réelle de la flamme est nulle puisqu'il y a extinction par l'un au moins des mécanismes présentés ci-dessous.

Les différents processus d'extinction sont :

- (a) la convection naturelle ou les effets provoqués par la différence de densités des gaz brûlés et des gaz frais,
- (b) les pertes de chaleur par conduction et convection aux parois,
- (c) les pertes de chaleur par rayonnement vers le milieu environnant,
- (d) la démixtion par diffusion préférentielle,
- (e) les effets provoqués par les gradients de vitesse non laminaires (étirement de la flamme).

L'importance de l'influence de l'un de ces processus est caractérisé par la vitesse fondamentale limite qu'il provoque : plus cette vitesse est grande plus le processus d'extinction considéré est significatif.

Les limites d'inflammabilité d'un mélange inflammable telles qu'elles sont définies et déterminées conventionnellement, c'est à dire dans un récipient de suffisamment grande dimension, sont contrôlées par l'interaction simultanée des processus (a) et (e) (convection naturelle et étirement de la flamme) sur la propagation de la flamme, que l'accélération du champ gravitationnel auquel le mélange est soumis soit supérieure ou égale à l'accélération de la pesanteur.

Dans le cas particulier où le mélange est en apesanteur, ce sont les processus (c) (pertes de chaleur par rayonnement) et (d) (démixtion par diffusion préférentielle) qui limitent la propagation de la flamme. Le processus (d) n'est pas intrinsèquement un processus de perte de chaleur mais une complication interne au système qui influence particulièrement les limites quand la diffusivité moléculaire du combustible diffère notablement de celle du comburant.

Le processus (b) (pertes de chaleur par convection et conduction) d'extinction de la flamme est prépondérant lors de la propagation axiale d'une flamme dans un tube dont les dimensions sont telles que le flux radial de chaleur perdu par convection et conduction n'est plus négligeable : c'est le phénomène qui conduit au coincement de la flamme. La condition d'extinction correspond à l'égalité entre la chaleur produite par la propagation axiale de la flamme et le flux radial de chaleur perdu par convection et conduction aux parois (au niveau du contact entre la

surface de la flamme et celle des parois mais aussi sur une certaine surface entre les gaz brûlés juste derrière la flamme et les parois). Ainsi, la propagation de la flamme dans un tube n'est possible que si le nombre de PECKET thermique est supérieur à une valeur critique traduisant le fait que l'énergie produite par la zone de réaction est supérieure aux pertes thermiques radiales aux parois. En d'autres termes, quand le diamètre du tube diminue, pour une certaine valeur critique d_q appelée diamètre de coincement, la limite d'extinction est atteinte et la vitesse de flamme à la limite est égale à $S_{L(b)}$ (D_T étant la diffusivité thermique) :

$$Pe = \frac{S_{L(b)} d_q}{D_T}$$

Eq. 31

La valeur critique du nombre de PECKET est de l'ordre de 25 à 60 pour les tubes circulaires [86][87] et de 14 à 18 pour la distance de coincement ($d_{||}$) entre deux plaques verticales [88].

L'importance de l'influence de chacun des processus d'extinction est caractérisé par la vitesse fondamentale limite à laquelle il conduit à la limite d'inflammabilité : plus cette vitesse est grande plus le processus d'extinction considéré est significatif. HERTZBERG [89] a démontré que, lorsque différents processus d'extinction de la flamme se superposent, la vitesse fondamentale à la limite d'inflammabilité correspond à la somme des vitesses limites de chacun des processus d'extinction (a), (b), (c) et (e) considérés séparément.

L'inflammation spontanée ou auto-inflammation

Le mélange d'un combustible et d'un comburant se trouve, à température ambiante, dans un état métastable, la vitesse réactionnelle de l'oxydation est infiniment petite. Pour faire exploser ce mélange et accélérer la réaction afin d'obtenir son l'emballement, il faut augmenter la température. En élevant progressivement et de façon homogène la température d'un tel mélange, on atteint une valeur à laquelle démarrent les réactions d'oxydation lente. Ces réactions sont exothermiques, et augmentent la température à condition que les pertes thermiques du système ne soient pas trop importantes. Les réactions lentes vont alors en s'accéléralant et deux cas de figure sont envisageables : soit les réactifs s'épuisent et la vitesse de réaction diminue ce qui limite l'augmentation de température (les produits de ces réactions sont très souvent des composés partiellement oxydés : alcools, aldéhydes, acides, ...), soit la température croît suffisamment pour atteindre une température minimale qui transforme la réaction en combustion vive, la pression augmente alors et le phénomène est généralement ponctué par une émission lumineuse vive et brève. Rapidement, une fraction de seconde après l'explosion, la réaction s'arrête alors qu'une partie plus ou moins importante du mélange a été brûlée.

Cette température limite est appelée température d'auto-inflammation, elle est fonction de la pression, de la nature et de la composition du mélange et de son mode de confinement. Il faut noter que, historiquement, c'est cette brusque discontinuité du phénomène qui a été désignée par le terme explosion.

Lorsque de façon homogène un mélange explosif est porté, même instantanément, à une température égale ou supérieure à la température d'auto-inflammation, l'explosion n'intervient qu'un certain temps après l'instant où cette température est atteinte : ce laps de temps est appelé délai d'auto-inflammation. Il s'explique par la nécessité d'atteindre une concentration en radicaux libres et une température suffisamment élevée pour que la réaction puisse s'emballer. La durée de cette période initiale est très variable suivant la nature du

processus de ramification mis en jeu qui provoque l'explosion. La détermination du délai d'auto-inflammation dépend du critère choisi pour le définir : obtention d'une concentration donnée en radicaux libres ou choix d'une élévation donnée de la température.

Le phénomène d'inflammation spontanée est fonction essentiellement des échanges thermiques du système avec l'extérieur et de la cinétique chimique des réactions élémentaires intervenant dans la combustion. Par conséquent, la température d'inflammation et le délai d'auto-inflammation sont fonction de la richesse du mélange, de la pression, de la présence de diluants inertes dans le mélange, de la présence d'additifs favorisant ou inhibant certaines réactions en chaînes et de l'environnement du système gazeux (nature des parois, dimensions et forme du récipient contenant le mélange). En effet, la combustion lente se transforme spontanément en explosion à partir d'une certaine vitesse réactionnelle critique qui dépend des conditions d'opération du mélange explosif.

Pour un mélange donné, la température limite d'auto-inflammation est définie pour une pression donnée et de façon analogue, une pression limite d'auto-inflammation peut être spécifiée pour une température donnée. De ce fait, il est possible pour un mélange gazeux comburant/combustible donné de tracer une courbe, dans le plan Pression – Température, qui sépare le domaine de l'auto-inflammation de celui où il n'y a pas explosion. Pratiquement, les pressions limites d'auto-inflammation présentent en fonction de la température des courbes caractéristiques dont l'allure dépend non seulement de la nature, de la richesse et de la dilution du mélange explosif mais aussi du volume et de la géométrie du récipient dans lequel les limites ont été déterminées.

La figure 27 montre une représentation schématique des limites d'auto-inflammation des mélanges de composés hydrocarbonés, d'azote et d'oxygène sur un diagramme isochore Pression – Température. D'une manière générale, la température d'inflammation spontanée d'un mélange de composition donnée ne varie que très peu avec la pression si celle-ci est suffisamment élevée et elle est d'autant plus élevée que la pression est plus faible. En effet, si la pression est suffisamment basse, la concentration énergétique de la réaction est diminuée et l'influence refroidissante des parois augmentée ; l'explosion est alors progressivement bloquée et la limite se déplace vers des températures plus élevées. La complexité du phénomène apparaît alors car ce blocage ne se manifeste pas de la même manière sur les différents stades, auparavant superposés, de la réaction explosive. Cela se traduit finalement par l'existence de plusieurs limites. Ainsi, pour une grande majorité des composés hydrocarbonés, l'auto-inflammation est compliquée par la présence d'inflammation à basse température et moyenne (ou basse) pression.

Les différents types de phénomènes macroscopiques susceptibles de se produire lors de l'auto-inflammation sont fonction des paramètres pression, température, richesse du mélange, volume, géométrie et configuration du réacteur. Les domaines d'existence de ces divers modes de réactivité représentés dans le plan Pression – Température sont détaillés ci-dessous.

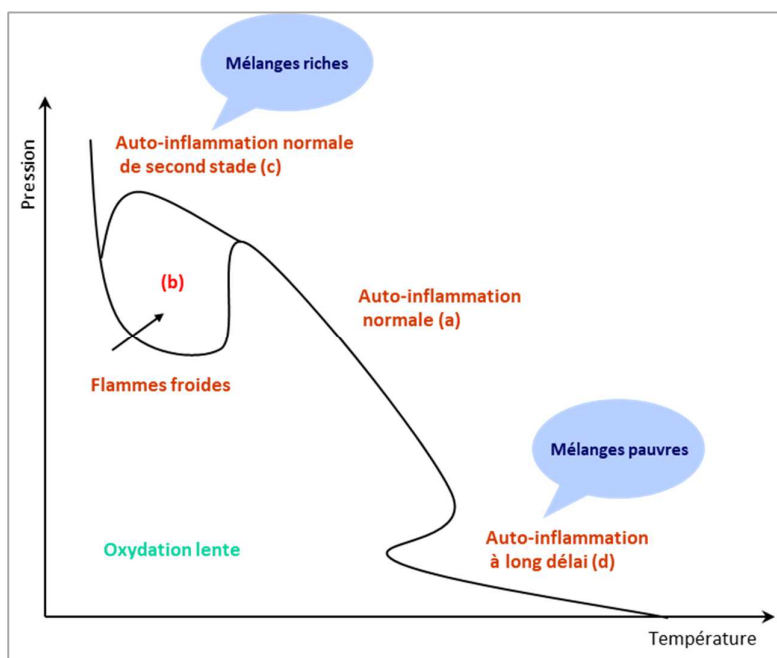


Figure 27. Diagramme isochore d'auto-inflammation des mélanges hydrocarbure(s)/oxygène/azote.

Le domaine des explosions normales (a) : les explosions normales sont obtenues à hautes températures (de l'ordre de 300-400°C et plus, selon la nature chimique du combustible), elles ont un caractère très énergétique et conduisent à une combustion presque complète. En milieu confiné, elles conduisent à une augmentation de pression de 6 à 10 fois la pression initiale. Elles sont facilement visibles et de couleur bleue ou jaune suivant les concentrations et la pression mises en œuvre.

Le domaine des explosions (ou flammes) froides multiples (b) : à moyenne ou basse pression et basse température (250-300°C), le domaine d'auto-inflammation est caractérisée par la présence de flammes froides localisées entre la zone des oxydations lentes et celle des auto-inflammations normales. Ce domaine des flammes froides se situe à des valeurs de pression relativement basses, des températures inférieures de plusieurs centaines de degrés à celles pour lesquelles les explosions normales se produisent, et pour des richesses de mélange combustible/comburant élevées voire très élevées. Il a été identifié pour la première fois par EMELEUS [90]. Le mécanisme chimique des flammes froides a été longtemps controversé et les théories sont nombreuses et assez contradictoires ; cependant, il y a un certain nombre de points où l'interprétation très proche de l'expérience est admise par tous les auteurs. Ce phénomène peut être schématiquement expliqué de la façon suivante : la réaction d'oxydation lente produit des produits primaires d'oxydation appelés produits oxygénés « critiques » comme les peroxydes organiques et les aldéhydes (formaldéhyde et aldéhydes supérieurs), quand la concentration en peroxydes atteint une valeur critique, ils subissent une explosion de décomposition et disparaissent presque totalement, c'est la flamme froide (elle peut être considérée comme une sorte de soupape évacuant le surplus de peroxydes). L'inflammation froide ne consomme qu'une partie du mélange et elle peut, suivant les conditions de température, de pression et de concentration, être suivie d'une réaction d'oxydation lente et donc se renouveler plusieurs fois ; dans certains cas, on peut ainsi observer une, deux, trois, quatre ou cinq flammes froides successives. La flamme froide produit surtout des aldéhydes (principalement du

formaldéhyde) et du monoxyde de carbone. L'inflammation froide est caractérisée par un faible dégagement énergétique, l'augmentation de température qu'elle provoque peut varier de 10 à 150°C et dépasse rarement 200°C (la température atteinte est alors très éloignée de la température adiabatique de combustion). L'augmentation de pression est généralement inférieure à deux fois la pression initiale, elle est due à la fois à une augmentation de la température et à un accroissement du nombre de moles. Le délai d'inflammation d'une flamme froide peut être de l'ordre de quelques dizaines de minutes, période durant laquelle la formation des produits oxygénés critiques suit une loi exponentielle. Chaque flamme froide est précédée et suivie d'une combustion lente ; quand une flamme froide ne conduit pas à une autre flamme froide, elle présente un pic de température appelé pic d'arrêt qui est suivi d'une diminution brusque de la température. Les flammes froides émettent une pâle lumière bleue due à la luminescence des molécules de formaldéhydes excitées lors de leur désactivation, elles ne sont visibles que dans l'obscurité. Le formaldéhyde est non seulement un des produits stables formé par décomposition des composés alkylperoxydes mais aussi un produit d'oxydation directe du combustible pendant la flamme froide.

Le domaine des explosions normales de second stade (c) : les explosions normales de second stade (FN 2) ou flamme de second stade se produisent dans le domaine de température des explosions froides et naissent dans des mélanges perturbés par l'accumulation des produits de la première flamme froide et de la réaction lente, ce type d'explosion est provoqué par la première flamme froide. L'inflammation froide qui n'est liée qu'à une oxydation partielle du combustible, accumule des produits intermédiaires (principalement du formaldéhyde, des aldéhydes supérieurs, et du monoxyde de carbone) dont la réactivité est souvent plus grande que celle des molécules initiales ; cette accumulation momentanée et l'augmentation de température qu'elle provoque, modifie les conditions initiales du mélange et une explosion à haute température peut alors se produire dans des conditions où normalement elle ne le devrait pas. Dans ce cas, l'augmentation de température est significativement supérieure à celle obtenue lors d'une flamme froide, c'est la conséquence de la différence de mécanisme réactionnel entre les deux phénomènes. Cette inflammation n'est possible que si la pression totale est suffisamment élevée. Pour certains combustibles, la présence d'un domaine d'explosion normale de troisième stade est observée, et même dans le cas du propane, des domaines d'explosions normales de quatrième et de cinquième stades (FN 3, FN 4 et FN 5) ; ces inflammations normales sont identiques aux inflammations normales de second stade à la différence près que ce n'est plus la première flamme froide qui les provoque mais respectivement la deuxième, la troisième et la quatrième.

Le domaine des flammes dites à long retard (d) : la région basse pression et haute température montre trois pressions limites successives, à cause de l'importance de la période d'induction, ce domaine est connu sous le nom de péninsule d'auto-inflammation à longs délais. C'est une explosion parasite qui se produit pour des mélanges combustible/oxygène de faible richesse et elle s'étend sur un domaine plus large lorsqu'on appauvrit encore ces mélanges. Elle est due, en partie, à l'accumulation d'hydrogène et de monoxyde de carbone, produits pendant la combustion lente, qui se retrouvent dans leurs propres conditions d'inflammation et l'inflammation ne se produit qu'après consommation complète du combustible initial.

Le tableau 9 compare les caractéristiques des explosions normales et des explosions froides.

Tableau 9 – Caractéristiques des explosions froides et des explosions normales.

Phénomène	Explosion froide	Explosion normale
ΔT (°C)	10-150	600-2 800
P_f / P_i en milieu confiné	< 2	6-10
Conversion du combustible	Faible	Elevée ou complète
Dégagement de chaleur	Faible	Elevé
Coefficient de température	Négatif	Positif
Produits principaux	Formaldéhyde, monoxyde de carbone, alcools	Eau, dioxyde de carbone

Le mécanisme réactionnel à basse température, la transition vers le mécanisme réactionnel à haute température et la nature des produits de réaction sont déjà décrits page 16 de ce document. Plus précisément, la principale différence entre les mécanismes d'oxydation à basse et à haute température réside dans l'importance relative des radicaux alkyl et alkylperoxy ($R\bullet$ and $ROO\bullet$) dans le mécanisme réactionnel.

Les phénomènes présentés ci-dessus sont observés, à quelques exceptions près, pour la plupart des grandes familles chimiques, notamment les paraffines, les oléfines, les aromatiques, les aldéhydes, les cétones, les alcools, les éthers-oxydes et les amines.

La mesure des limites d'inflammabilité

Lors de la définition du cahier des charges de l'installation expérimentale permettant de mesurer les limites d'inflammabilité de mélanges gazeux dans les conditions d'exploitation industrielles, la question du protocole opératoire à retenir s'est posée, notamment la taille et la forme de l'enceinte (elle-même ouverte ou fermée) et le critère de détection de l'inflammation.

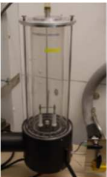
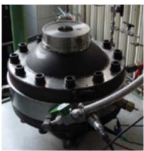
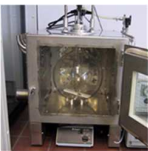
Cela fait plus de deux siècles que les premières mesures de limites d'inflammabilité ont été réalisées. Historiquement, le combustible le plus étudié est évidemment le méthane en mélange avec l'air dans les conditions ambiantes avec notamment les études de Sir H. DAVY à propos de la lampe de mineurs [91]. Très tôt, en 1914, le classement des limites en fonction de la direction de propagation a été établi par F. LEPRINCE-RINGUET [92] et le problème de la cohérence du critère de détection de l'inflammation a été posé. Si initialement, les auteurs ont travaillé avec des enceintes ouvertes de faibles volumes (ou de petits diamètres pour les récipients cylindriques), au fil du temps, la tendance a été d'augmenter considérablement le volume de l'enceinte dans laquelle l'allumage est déclenché. La visualisation de la propagation est longtemps restée le moyen de détection de l'inflammation, puis la principale évolution a consisté à travailler en enceintes fermées afin, d'une part, de pouvoir mesurer des limites à des pressions supérieures à la pression atmosphérique et, d'autre part, de détecter l'inflammation par mesure de l'élévation de pression dans l'enceinte.

Plus récemment, de 1966 à 2009, quatorze publications de référence dont l'objectif est la présentation d'une méthode expérimentale originale de mesure des limites d'inflammabilité présentent la mise en œuvre d'un récipient fermé [85]. Les différents paramètres opératoires qui les différencient sont :

- La technique de préparation des mélanges : statique ou dynamique.
- La forme de l'enceinte : sphère ou cylindre (vertical ou horizontal).
- Les dimensions : sphère de diamètre de 179 à 500 mm (2 à 65 dm³), cylindre de diamètre de 32 à 300 mm et longueur de 90 à 1500 mm.
- La localisation du point d'allumage et de façon concomitante la direction de propagation.
- Le système d'allumage : étincelle électrique ou fusion de filament.
- Le critère d'inflammation : élévation de pression (prépondérant), analyse des produits ou distance parcourue par la flamme ou plusieurs critères parmi ceux-là.

Outre les méthodes présentées ci-dessus et développées dans les laboratoires de recherche, des méthodes normalisées ont vu le jour au début des années 1980 afin d'établir des bases de comparaison de valeurs mesurées de limites d'inflammabilité. Leurs références et caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 10.

Tableau 10 – Principales caractéristiques des méthodes normalisées.

Méthode	DIN 51649 [95]	EN 1839 (T) [96]	EN 1839 (B) [96]	ASTM E 681 [93]	ASTM E 918 [94]
Récipient	Tube en verre $L = 300$ mm $d_i = 60$ mm	Tube en verre $L = 300$ mm $d_i = 80$ mm 	Ballon fermé en acier $V = 14$ l 	Ballon en verre $V = 5$ l 	Tube fermé en acier $V = 1$ l $d_i > 76$ mm
Source d'ignition	Etincelle électrique 0,5 s Puissance 10 W	Etincelle électrique 0,2 s Puissance 10 W	Fusion d'un filament Energie 10 à 20 J	Etincelle électrique 0,5 s Puissance 10 W	Etincelle électrique 0,5 s Puissance 10 W
Critère d'inflammation	Visuel Détachement de la flamme du point d'allumage	Visuel Détachement de la flamme du point d'allumage >100 mm	Augmentation nette de pression de 5% la pression initiale	Visuel Détachement de la flamme du point d'allumage jusqu'à 13 mm des parois	Augmentation de pression de 7% la pression initiale
Nombre de répétitions	5	4	4	1	1
Valeur limite	Valeur min ou max ne satisfaisant pas le critère	Valeur min ou max ne satisfaisant pas le critère	Valeur min ou max ne satisfaisant pas le critère	Moyenne entre min et max autour du critère	Moyenne entre min et max autour du critère
Domaine de température	20-200°C	20-200°C	20-200°C	20-150°C	20-200°C
Domaine de pression (MPa)	0,101	0,101	0,101	0,0133-0,101	0,101-13,69

Influence de la direction de propagation

A partir d'une source d'inflammation, le front de flamme se propage comme une onde sphérique dans toutes les directions mais très rapidement des courants de convection provoquent un mouvement relatif des gaz frais et des gaz brûlés qui se superpose au mouvement propre de la flamme (processus d'extinction (a)). Dans le cas d'une propagation ascendante de la flamme, l'accélération due à la poussée d'Archimède de la sphère de gaz brûlés est orientée dans la direction et le sens de propagation de la flamme et ainsi, la vitesse de déplacement des gaz brûlés s'ajoute à la vitesse de propagation du front de flamme. Si la flamme se propage horizontalement, l'accélération due à la poussée d'Archimède est perpendiculaire à la direction de propagation ; tandis que dans le cas d'une propagation descendante de la flamme, cette dernière est dans le sens opposé à celui de la propagation de la flamme si bien que la vitesse de déplacement des gaz brûlés ralentit la progression du front de flamme.

La compréhension du mécanisme d'extinction de la flamme en *propagation ascendante* dans un tube de dimension suffisamment grande, nécessite d'étudier les champs de vitesse autour de la flamme durant sa progression et son expansion. L'apparence, la structure et le comportement d'une telle flamme sont à comparer à ceux d'une bulle d'air se déplaçant dans un liquide lourd. Compte tenu des forces de gravité, la différence de densité entre les gaz chauds et les gaz froids provoque un mouvement ascensionnel des gaz chauds au centre du tube tandis que les gaz froids descendent principalement le long des parois. La vitesse de déplacement des gaz est très largement supérieure à la vitesse fondamentale de la flamme si bien que les gaz froids situés sur l'axe du tube au voisinage de la flamme ont tendance à s'élever avant de redescendre au voisinage des parois. Compte tenu du gradient de vitesses non laminaire d'amplitude croissante, provoqué par le déplacement des gaz frais, auquel elle est soumise, la flamme est étirée (processus d'extinction (e)) et elle se déforme (voir figure 28a). L'étirement de la flamme a une double conséquence : il provoque une diminution de sa vitesse de propagation et il augmente sa surface. L'étirement peut être défini comme l'accroissement relatif de la surface de la flamme en fonction du temps. A la limite mesurée en propagation ascendante (processus d'extinction (a) et (e)), la vitesse fondamentale de flamme vaut $S_{L(ae)} \uparrow$.

Dans le cas d'une propagation descendante de la flamme dans un récipient de dimension suffisamment grande, l'effet de densité vient contrecarrer la progression de la flamme vers le bas. Le vecteur accélération induit par la différence de densité des gaz est orienté dans le sens opposé à la propagation de la flamme ; la flamme sphérique à l'instant initial est soumise à ce vecteur accélération au sommet de l'hémisphère inférieur et au produit de ce vecteur avec le cosinus de l'angle entre l'axe du tube et le rayon aux autres points de sa surface. Ainsi, la courbure de la flamme a tendance à diminuer et la flamme à s'aplatir (voir figure 28b). Au voisinage des limites d'inflammabilité, la flamme est ralentie, quasiment plane puis devient immobile à la limite et stagne dans un repère lié à l'enceinte dans laquelle elle se propage.

Les déplacements de gaz provoqués par la propagation d'une flamme en régime laminaire sont dus à la force de combustion, c'est la différence de potentiel chimique entre les gaz brûlés et les gaz frais qui crée cette force de combustion. Elle s'exprime comme la différence d'énergie « cinétique » par unité de volume à travers le front de flamme. Les gaz brûlés sont moins denses que les gaz frais et cette différence de densité crée des courants de convection naturelle qui favorisent la dissipation de l'énergie du front de flamme, c'est la poussée d'Archimède qui provoque ces courants. En propagation horizontale dans un récipient de suffisamment grande dimension, la limite est atteinte lorsque la force de combustion et la force motrice sont égales et la vitesse fondamentale est alors $S_{L(a)} \rightarrow$.

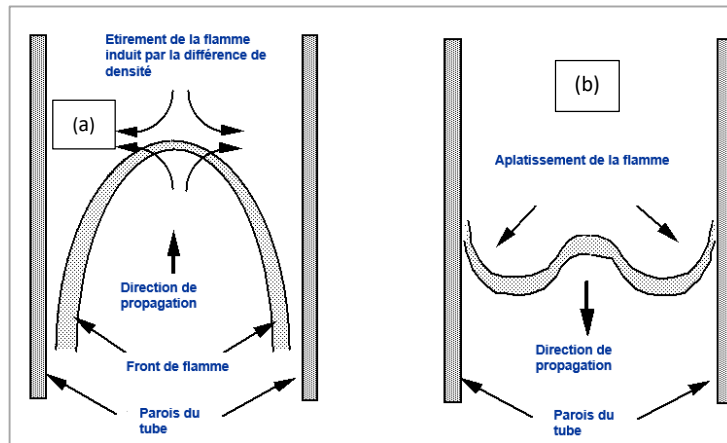


Figure 28. Influence de la direction de propagation : a) Propagation ascendante – b) Propagation descendante.

L'influence de chacun des processus d'extinction est caractérisé par la vitesse fondamentale limite qu'il provoque et plus cette vitesse est grande plus le processus d'extinction considéré est significatif. Lors de la détermination expérimentale des limites d'inflammabilité, il est particulièrement important de connaître les conditions pour lesquelles l'un ou l'autre de ces processus est prédominant. La mesure d'une limite d'inflammabilité sera d'autant plus précise que les effets de parois (processus d'extinction (b)) pourront être négligés dans les conditions expérimentales de la mesure. Le principe d'additivité des vitesses limites permet de déterminer la valeur du diamètre du tube pour laquelle les effets de parois seront négligeables devant ceux provoqués par la convection naturelle : $S_{L(b)} \ll S_{L(a)} \rightarrow$ ou $S_{L(b)} \ll S_{L(ae)} \uparrow$. En réalité, les mesures effectuées dans des tubes de grands diamètres correspondent plus à des « vraies » limites que celles effectuées dans des tubes de petits diamètres dans lesquels plusieurs phénomènes d'extinction se superposent. En particulier, pour qu'une mesure de limite d'inflammabilité s'approche le plus possible de la valeur théorique que l'on obtiendrait dans un espace libre, il faut effectuer les mesures dans un récipient cylindrique d'au moins 30 cm de diamètre et 60 cm de hauteur [85].

Influence de la forme de l'enceinte fermée : sphérique ou cylindrique

La détermination expérimentale de limites d'inflammabilité en enceinte fermée peut être réalisée dans une sphère ou dans un tube. Par opposition à la propagation d'une flamme dans un récipient ouvert ou semi-ouvert au cours de laquelle la pression reste constante puisque l'expansion des gaz brûlés est quasiment libre, la propagation d'une onde de combustion dans un récipient fermé est suivie d'une augmentation de pression, ce qui complique le phénomène.

Au fur et à mesure de la propagation de la flamme dans une enceinte fermée, la pression et la température des gaz frais augmentent en suivant approximativement la loi de compression adiabatique, la vitesse fondamentale augmente également. Une particularité du phénomène est l'établissement d'un gradient de température dans les gaz brûlés, c'est du côté du point d'ignition que la température est la plus élevée et à la surface de l'onde qu'elle est la plus faible. L'existence de ce gradient s'explique facilement en considérant l'étape initiale et l'étape finale du procédé de combustion dans l'enceinte fermée. Au point d'allumage, la combustion a lieu quasiment à pression constante à la pression initiale P_i , puis la première fraction de gaz brûlés est alors comprimée jusqu'à son volume initial par la combustion des gaz restant dans le

récepteur, le travail de compression alors mis en œuvre étant supérieur au travail initial d'expansion de ces gaz brûlés car ils sont comprimés de la pression initiale P_i à la pression finale P_f tandis que l'expansion a lieu à P_i . De plus, la dernière fraction des gaz qui doit brûler est tout d'abord comprimée de P_i à P_f avant de brûler et son expansion consécutive à sa combustion a lieu à la pression P_f ; dans ce cas, le travail d'expansion est supérieur au travail de compression. Ainsi, la dernière fraction de gaz qui brûle perd de l'énergie au cours de sa combustion alors que la première fraction de gaz qui brûle récupère de l'énergie en excès de l'énergie dégagée par la combustion c'est pourquoi un gradient de température s'établit au sein des gaz brûlés et ce gradient existe du début à la fin de la propagation.

La combustion dans une enceinte fermée n'est pas adiabatique et, par conséquent, la pression finale mesurée P_f est toujours inférieure à la pression P_v calculée à priori en supposant la combustion adiabatique et à volume constant. Ainsi, la valeur de la différence ($P_v - P_f$) permet de caractériser l'importance de l'énergie perdue par les gaz contenus dans l'enceinte pendant la durée de la combustion. La pression finale dépend du rapport surface sur volume (S/V) de l'enceinte utilisée et, à rapport surface sur volume constant, la pression finale dépend aussi de la forme de l'enceinte qui détermine, en fait, le temps pendant lequel la propagation a lieu au contact des parois.

L'allumage, par étincelle électrique, de mélanges n-butane/air au voisinage de la limite supérieure dans une sphère de 3,65 m de diamètre et dans des conditions initiales ambiantes, l'ignition étant réalisée au centre de la sphère, a été étudié [97]. Différentes zones caractérisées par des modes de propagation différents ont été observées suivant la richesse du mélange. Pour des valeurs de fraction molaire en n-butane supérieures à 7,5% (zone 1), la conversion du n-butane est quasiment nulle et aucune augmentation de pression n'est détectée, la flamme initiale ne se propage pas et s'éteint presque immédiatement en phase gazeuse, elle n'atteint pas les parois du récepteur. Pour des valeurs de fraction molaire en n-butane de 7,5 à 6% (zone 2), seule une propagation ascendante est observée, l'augmentation de pression correspondante étant seulement de 0,03 à 0,06 MPa et la fraction massique brûlée restant très faible. Dans ces conditions, l'étincelle électrique donne naissance à une flamme pâle, allongée et verticale qui se propage lentement sous la forme d'un chapeau de champignon, ces noyaux de flammes de petite dimension disparaissent au contact de la paroi au sommet du récepteur. En revanche, au voisinage d'une valeur de fraction molaire en n-butane de 6% (zone 3), la propagation ascendante initiale de la flamme est suivie par une lente propagation descendante et une partie non négligeable du combustible est convertie, la flamme s'éteint dans sa phase descendante et l'extinction se produit de plus en plus loin du sommet du récepteur quand la teneur en combustible diminue. Pour des valeurs de fraction molaire en n-butane inférieures à 6% (zone 4), la conversion du n-butane est presque complète, la propagation de la flamme est de plus en plus sphérique mais compte tenu de la faible valeur de la vitesse fondamentale de la flamme, les pertes thermiques aux parois sont telles que la pression maximale mesurée P_f reste assez éloignée de la pression maximale théorique calculée P_v , cependant, plus la fraction molaire en n-butane diminue, plus la vitesse fondamentale augmente, la propagation de la flamme est alors quasiment sphérique et adiabatique et la pression maximale mesurée se rapproche de la pression maximale théorique. Dans ce cas, l'augmentation maximale de pression est obtenue lorsque la flamme atteint les parois du récepteur.

La figure 29 présente, dans ces différentes zones, l'évolution du rapport de la pression maximale mesurée durant la propagation de la flamme par la pression initiale en fonction de la fraction molaire en n-butane dans le mélange dans les conditions présentées ci-dessus.

Une courbe d'allure comparable aurait été obtenue au voisinage de la limite inférieure du mélange n-butane/air. Cependant, l'intervalle de teneur en combustible correspondant aux zones 2 et 3 serait moins étendu. Mais attention, au voisinage de la limite inférieure, le composé déficitaire du mélange est le combustible alors qu'au voisinage de la limite supérieure, le composé déficitaire est l'oxygène ; ainsi, l'intervalle de teneur en combustible correspondant aux zones 2 et 3 au voisinage de la limite inférieure est à comparer à l'intervalle de teneur en oxygène correspondant aux zones 2 et 3 au voisinage de la limite supérieure et ces deux intervalles sont effectivement du même ordre de grandeur.

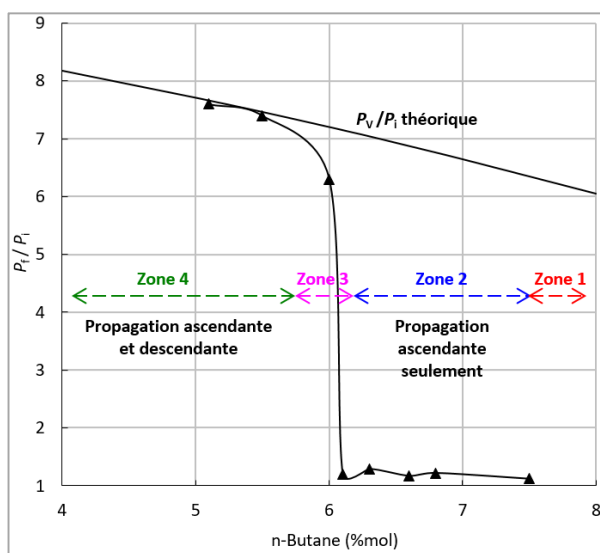


Figure 29. Evolution du rapport P_t/P_i pour des mélanges n-butane/air au voisinage de la limite supérieure à pression atmosphérique et 20°C dans une enceinte sphérique.

Une étude analogue (même mélange et mêmes conditions initiales) a été réalisée dans une enceinte cylindrique fermée d'un diamètre intérieur de 8 cm et d'une longueur de 32 cm, avec allumage par étincelle électrique à l'une des extrémités du cylindre. Ces mesures ont été réalisées avec l'installation expérimentale développée lors des travaux présentés au cours de ma thèse. Les résultats obtenus dans cette enceinte cylindrique ont été comparés aux précédents sur la figure 30 qui présente la différence d'allure des courbes représentant l'évolution du rapport de la pression maximale mesurée durant la propagation de la flamme par la pression initiale en fonction de la fraction molaire en combustible.

L'allure de chacune des deux courbes de la figure 30 est comparable à celle obtenues par d'autres auteurs au voisinage de la limite inférieure d'inflammabilité de l'hydrogène dans l'air pour des conditions initiales ambiantes [85].

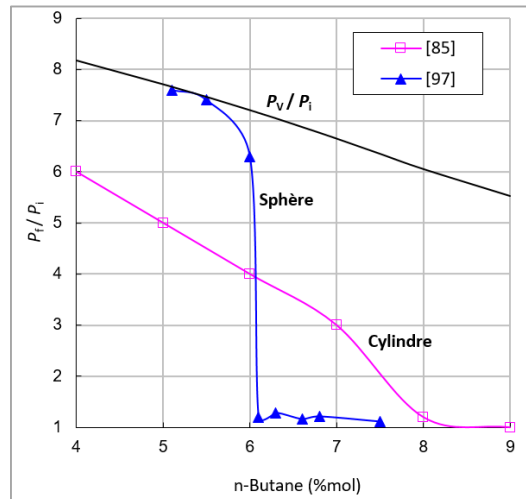


Figure 30. Evolution du rapport P_t/P_i pour des mélanges n-butane/air au voisinage de la limite supérieure, comparaison des résultats obtenus dans une sphère et dans un cylindre.

Dans le cas de l'allumage d'un mélange au voisinage de sa limite inférieure ou supérieure dans le domaine de composition où seule la propagation ascendante est possible (zone 2), la différence de densité entre les gaz brûlés et les gaz frais provoque un mouvement ascensionnel des gaz chauds au centre tandis que les gaz froids descendent principalement le long des parois. La vitesse de déplacement des gaz est très largement supérieure à la vitesse fondamentale de la flamme si bien que les gaz froids situés sur l'axe du tube au voisinage de la flamme ont tendance à s'élever avant de redescendre au voisinage des parois. Le noyau initial de flamme est de forme conique et l'angle du cône avec la base du tube dépend de la vitesse spatiale de la flamme et du gradient de vitesses d'amplitude croissante, provoqué par le déplacement des gaz frais, auquel elle est soumise. Ainsi, dans un tube de petit diamètre, qu'il soit vertical ou horizontal, le noyau initial conique en se développant occupe rapidement la totalité de la largeur du tube si bien que la majeure partie du mélange est brûlée. En revanche, dans une sphère de grand diamètre, la durée pendant laquelle la propagation de la flamme a lieu librement sans contact avec les parois est beaucoup plus importante, il peut même arriver que la flamme atteigne l'extrémité supérieure du récipient avant d'être en contact avec les parois, et comme une telle flamme ne peut se propager que de façon ascendante, la fraction de combustible consommé est alors très faible d'où une augmentation de pression mesurée très faible également. Ceci explique pourquoi au voisinage des limites, dans le domaine de composition pour lequel seule la propagation ascendante est possible, la pression maximale mesurée dans un cylindre de petit diamètre est supérieure à celle mesurée dans une sphère de grand diamètre et ce phénomène est encore plus accentué sous l'influence combinée de la diffusion préférentielle d'un des réactifs et de la convection.

Par contre, au voisinage des limites mais dans le domaine de composition où la propagation descendante devient possible (zones 3 et 4), la pression maximale mesurée dans un cylindre est inférieure à celle mesurée dans une sphère (voir figure 30). En effet, dans le cas d'un cylindre, dans cette zone, la durée de propagation au contact des parois est bien supérieure à la durée de propagation au contact des parois dans une sphère et ce, d'autant plus qu'on se rapproche du domaine de richesse pour lequel la propagation de la flamme est sphérique. Les pertes thermiques aux parois sont alors supérieures dans un cylindre, c'est pourquoi dans ces zones 3

et 4, la pression maximale mesurée dans une sphère est plus proche de la pression maximale théorique (calculée en supposant la combustion adiabatique et à volume constant) que celle mesurée dans un cylindre.

Choix du critère de détection de l'inflammation

La détermination expérimentale des limites d'inflammabilité impose de choisir un critère de détection de la propagation de la flamme. Le choix de ce critère, bien qu'étant arbitraire, doit être effectué en tenant compte des phénomènes physiques et chimiques mis en jeu lors de l'inflammation d'un mélange au voisinage de ses limites. Les principaux critères d'inflammation utilisés sont liés à la distance parcourue par la flamme, à l'élévation de température provoquée par l'inflammation, à la fraction de combustible convertie ou à l'élévation de pression provoquée par l'inflammation.

La distance parcourue par la flamme : elle est généralement détectée par un système optique, l'observation visuelle, la photographie directe de la flamme (par caméra ultra rapide) et la visualisation par strioscopie. Bien que l'œil humain soit très sensible et même si initialement c'est cette technique qui a été employée pour détecter la propagation d'une flamme, l'observation directe de l'extinction d'une flamme n'est pas envisageable compte tenu du caractère transitoire du processus, la photographie directe de la flamme permet d'enregistrer en permanence la forme et la vitesse de la flamme mais au voisinage des limites la flamme devient de moins en moins lumineuse si bien que l'extinction n'est plus détectable. En revanche, par strioscopie, il est possible d'enregistrer des processus transitoires et de faible luminosité puisque la source de lumière est dans ce cas extérieure à la flamme. Avec de tels systèmes, il convient de fixer une direction de propagation et une distance de référence à parcourir par la flamme pour considérer que le mélange est bel et bien inflammable, par exemple, il est possible de convenir que le mélange est inflammable si par allumage à l'extrémité d'un tube, la flamme atteint son extrémité opposée. L'utilisation de systèmes optiques de détection de l'inflammation requiert évidemment l'usage d'une enceinte transparente et est applicable à la fois aux récipients fermés et aux récipients ouverts.

La détection d'une augmentation de température au cours d'une inflammation n'est pas un critère précis et fiable pour mesurer une limite d'inflammabilité, elle donne simplement une indication sur l'occurrence d'une inflammation. En effet, compte tenu des échanges de chaleur entre le milieu réactionnel et son enveloppe, comment fixer une valeur seuil au-delà de laquelle, le mélange est dit inflammable ?

L'analyse des gaz brûlés par chromatographie permet de connaître la conversion du combustible, certaines méthodes considèrent que si 70% du combustible initial a été converti dans un récipient de forme et de volume donné, le mélange est inflammable. Cependant, fixer une valeur seuil de conversion du combustible comme critère d'inflammation donne des résultats très différents en fonction de la forme de l'enceinte dans laquelle la propagation de la flamme se produit. De plus, les mélanges pour lesquels les zones où l'écart entre les limites mesurées en propagation ascendante et descendante est important, la flamme se propage, sous l'action combinée de la diffusion préférentielle et de la convection naturelle (chaque processus accentuant l'autre), sous la forme de flammèches sphériques dispersées. Compte tenu de l'enrichissement de ces fronts de flamme en composé déficitaire, le reste du mélange réactionnel est encore plus déficitaire en ce composé si bien qu'il est rendu moins inflammable et que les flammèches peuvent le traverser sans réussir à l'enflammer. Dans ces domaines de

composition, il est courant de mesurer non seulement une faible augmentation de pression pour une combustion à volume constant mais aussi une fraction importante de gaz imbrûlés. Ainsi, pour ces mélanges, fixer une valeur seuil de conversion du combustible comme critère d'inflammation semble impossible. Plus généralement, il semble délicat de définir comme critère d'inflammation une valeur donnée de conversion du combustible.

L'élévation relative de pression : mesurée dans un récipient fermé au cours d'une inflammation, elle dépend de la forme (cylindrique ou sphérique) et des dimensions du récipient, non seulement dans le domaine de compositions au voisinage des limites pour lequel seule la propagation ascendante est possible mais aussi dans le domaine de compositions pour lequel la propagation descendante est également possible. L'allure des courbes présentées sur les figures 29 et 30 représentant l'évolution du rapport P_f / P_i mesurées montrent que, dans une enceinte cylindrique l'augmentation de ce rapport est quasiment linéaire alors que, dans une enceinte sphérique, elle a une forme en S avec une zone très verticale lorsque l'on passe du domaine de compositions pour lequel seule la propagation ascendante est possible à celui pour lequel la propagation descendante est également possible. Si le critère d'élévation de pression coïncide avec la partie verticale de la courbe en S, la précision de la limite obtenue sera correcte ; en revanche, si ce critère croise la courbe dans la zone presque plate située avant la verticale (zone où seule la propagation ascendante est possible), la valeur de limite ainsi déterminée sera approximative. De plus, l'élévation de pression mesurée au cours d'une inflammation est fonction de la pression initiale et par conséquent, il est nécessaire de tenir compte de la valeur de la pression initiale pour définir un critère d'inflammation cohérent. C'est la raison pour laquelle, certaines méthodes normalisées (ASTM E 918 [94]) proposent comme critère d'inflammation une élévation relative de pression correspondant à 7% de la pression initiale :

$$\frac{P_f - P_i}{P_i} \geq 7\%$$

Eq. 32

Cette augmentation de 7% correspond en réalité à une augmentation de 1 PSI ($6,89 \cdot 10^{-3}$ MPa) pour une pression initiale de 0,1013 MPa, soit 14,7 PSI.

Une autre méthode normalisée EN 1839 (B) préconise une augmentation relative de pression correspondant à 5% de la pression initiale [96]. Ce type de critère ne peut être appliqué qu'aux mesures effectuées dans une enceinte fermée. Un capteur/transducteur piézo-électrique permettant la mesure et l'enregistrement des variations de pression très rapides est recommandé pour ce genre d'expérimentation.

La figure 31 présente l'évolution de l'augmentation de pression mesurée au voisinage de la limite supérieure d'inflammabilité du mélange éthylène/argon/azote/oxygène pour une température initiale de 240°C et une pression initiale de 1 et 2 MPa. Ces mesures ont été réalisées avec l'installation expérimentale développée au cours des travaux présentés lors de ma thèse (récipient cylindrique horizontal de diamètre intérieur 8 cm et de longueur 32 cm, l'allumage étant effectué à l'une des extrémités du tube). La ligne rouge symbolise une augmentation relative de pression correspondant à 7% de la pression initiale.

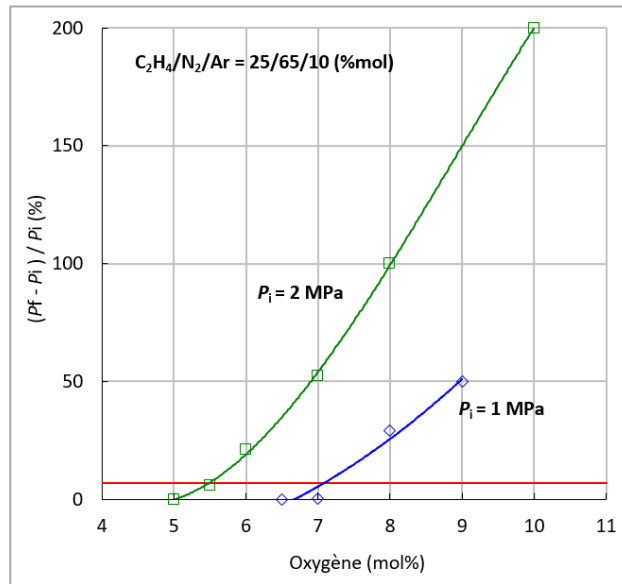


Figure 31. Evolution du rapport $(P_f - P_i) / P_i$ pour des mélanges $C_2H_4/Ar/N_2/O_2$ à une température initiale de 240°C et une pression initiale de 1 et 2 MPa au voisinage de la limite supérieure. Position du critère d'inflammation correspondant une élévation de pression de 7% de la pression initiale.

Un autre argument en faveur d'un critère d'inflammation basé sur la mesure de l'élévation relative de pression produite par la combustion : comme déjà indiqué, dans le cas où l'énergie mise en œuvre est inférieure à E_{exp} , c'est une limite d'allumage qui est détectée et non une limite d'inflammabilité et l'absence de propagation de flamme au-delà de cette limite d'allumage est alors due à la trop faible valeur de l'énergie d'allumage mise en œuvre. Le domaine d'inflammabilité mesuré sera alors plus étroit que le domaine réel d'inflammabilité. Dans ce cas, la détection de l'élévation relative de pression s'avère particulièrement pertinente, en effet, une limite d'allumage sera caractérisée par une plus forte augmentation relative de pression que celle correspondant à une limite d'inflammabilité.

La figure 32 représente l'énergie minimale d'ignition et la vitesse fondamentale de mélanges méthane/air à température et pression initiales ambiantes en fonction de la richesse du mélange [85], elle illustre bien que si une énergie d'allumage insuffisante (inférieure à E_{exp} correspondant au minimum d'énergie d'ignition pour la limite supérieure) est mise en œuvre, une limite d'allumage sera détectée et la richesse du mélange correspondant sera, à la limite supérieure d'allumage, plus faible que la richesse du mélange correspondant à la limite d'inflammabilité et, à la limite inférieure d'allumage, plus élevée que la richesse du mélange à la limite inférieure d'inflammabilité. La vitesse fondamentale de la flamme correspondant à la limite d'allumage sera supérieure à la vitesse fondamentale à la limite et ainsi, l'élévation relative de pression mesurée sera également plus importante que celle mesurée au voisinage d'une limite d'inflammabilité. Par exemple, sur le diagramme de la figure 32, la vitesse fondamentale pour la limite supérieure d'allumage indiquée est supérieure à 40 cm/s alors qu'en réalité, elle est inférieure à 20 cm/s à la limite supérieure d'inflammabilité.

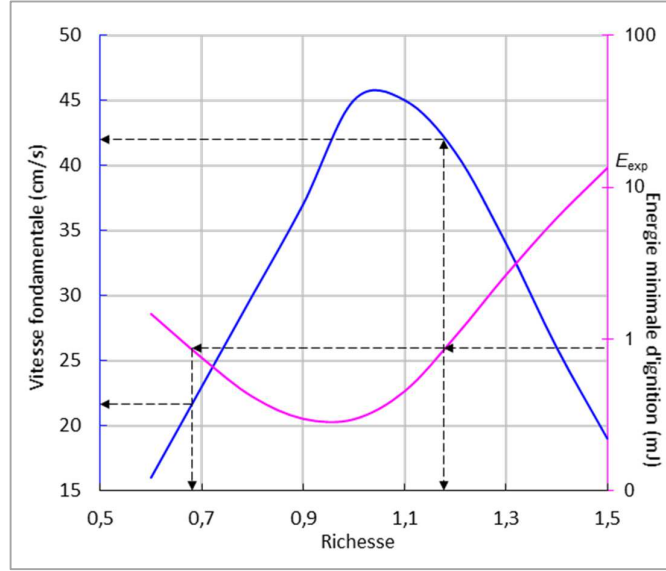


Figure 32. Vitesse fondamentale et énergie minimale d'ignition de mélanges méthane/air à pression atmosphérique et 20°C.

Compte tenu de ce qui précède, pour les récipients fermés, un critère basé sur l'élévation relative de pression mesurée au cours de l'inflammation semble le plus pertinent. Néanmoins, dans le cas de mélanges dont l'énergie minimale d'inflammation est élevée (de quelques J à quelques kJ), il peut être nécessaire de tenir compte, dans le critère d'augmentation de pression, de l'influence du système d'allumage sur le mélange. Ces mélanges difficilement inflammables sont généralement enflammés par fusion d'un filament ou par un allumeur pyrotechnique. Selon la durée de la période pendant laquelle l'énergie est fournie au mélange et le niveau d'énergie, ils peuvent générer, dans un l'air ou dans l'azote pur, une augmentation de pression non négligeable due à l'élévation de température du gaz. Il convient alors de mesurer cette augmentation de pression dans les mêmes conditions et de la déduire de l'élévation de pression mesurée lors de l'inflammation du mélange, dans ce cas, le critère d'inflammation sera défini comme étant une augmentation relative nette de pression comme indiqué ci-dessous, $\Delta P_{\text{allumage}}$ étant l'augmentation de pression causée par le système d'allumage seul dans une atmosphère inerte :

$$\frac{P_f - \Delta P_{\text{allumage}} - P_i}{P_i} \geq 7\%$$

Eq. 33

Dans certains cas, quand la puissance délivrée par le système d'allumage est encore plus élevée, il peut arriver que, même en dehors du domaine d'inflammabilité, la réaction de combustion soit initiée localement sous forme de combustion lente et bien qu'elle ne puisse pas se propager, elle contribue à augmenter la pression dans l'enceinte. Cette élévation de pression doit être mesurée et il convient, comme précédemment, d'en tenir compte dans la définition du critère d'inflammation (ΔP_{cl} étant l'augmentation de pression provoquée par la combustion lente du mélange en dehors des limites d'inflammabilité) :

$$\frac{P_f - \Delta P_{\text{allumage}} - \Delta P_{\text{cl}} - P_i}{P_i} \geq 7\%$$

Eq. 34

Plus généralement, il sera toujours préférable de comparer des valeurs de limites obtenues expérimentalement avec le même critère d'inflammation et de travailler en comparaison avec une valeur de référence obtenue avec le même critère.

L'inhibition hétérogène par des particules solides

La présence de particules solides finement divisées dans le front de flamme peut avoir une influence notable sur la propagation de la flamme et, en particulier, conduire à une action inhibitrice significative. Trois effets d'inhibition différents peuvent se produire : l'inhibition chimique, l'inhibition thermique et l'inhibition par émission de composés volatils inertes. Selon la nature de l'inhibiteur, l'un ou l'autre de ses effets sera significatif où même les trois simultanément. En particulier, il est possible de distinguer les inhibiteurs hétérogènes qui agissent chimiquement (K_2SO_4 , K_2CrO_4 , $NH_4H_2PO_4$) des inhibiteurs hétérogènes inertes qui n'agissent que par refroidissement du front de flamme (CuO , Al_2O_3 , $Al_2(SO_4)_3$, SiO_2).

L'inhibition chimique

La présence d'un solide divisé dans le front de flamme augmente la probabilité de recombinaison hétérogène des radicaux : les réactions de terminaison hétérogènes étant favorisées, cela contribue à diminuer la vitesse fondamentale de la flamme et contribue à rétrécir le domaine d'inflammabilité d'un mélange combustible/comburant donné. L'efficacité de l'inhibition dépend de la nature même de la surface des particules solides, de leur forme et de leur porosité. VAN TIGGELEN [98] a montré que l'interprétation de ce mode d'inhibition suggère d'évoquer le régime cinétique plutôt que le régime diffusionnel et ceci est effectivement confirmé par des mesures expérimentales. A partir d'une théorie cinétique, en supposant que la réaction chimique dans le front de flamme est régie par un mécanisme radicalaire en chaînes et en assimilant la zone réactionnelle à un réacteur homogène dans lequel c'est la cinétique qui limite la réaction chimique, il a établi que la présence d'un solide ne peut annuler la vitesse fondamentale d'un mélange combustible/comburant que si l'ordre de l'étape de ramification par rapport aux radicaux est supérieur à zéro. Ainsi, pour un diamètre moyen de particule donné dès que la concentration en solide en suspension dépassera un certain seuil ou pour une masse de particules par unité de volume de mélange gazeux donnée dès que le rayon moyen des grains devient suffisamment petit : l'extinction du mélange aura effectivement lieu. Pour des particules de diamètre moyen de 10 μm , la concentration seuil en particules au-delà de laquelle, l'extinction de la flamme est effective varie de quelques centaines à quelques milliers de g/m^3 selon les cas [85].

L'inhibition thermique

Indépendamment de tout effet d'inhibition chimique, les particules solides peuvent exercer une action moins prononcée mais tout de même significative, par simple refroidissement de la zone de réaction. Un transfert de chaleur s'effectue du gaz vers le solide et, comme la chaleur spécifique de ce dernier est très supérieure à celle du gaz, la température moyenne de la zone de réaction est diminuée sans que celle des particules ne soit notablement modifiée.

Par analogie avec ce qui a été présenté à propos du phénomène d'extinction (b) par conduction et convection aux parois et en supposant maintenant que les parois soient séparées sous forme d'une poudre de telle sorte que le rapport surface d'échange sur volume libre occupé par le mélange soit conservé, l'effet des particules inertes sur la propagation de la flamme peut être assimilé à l'effet de « parois internes ». Cette similitude n'est valable que

sous certaines conditions, en effet, la différence fondamentale entre la surface définie par des particules inertes et celle définie par des parois réelles concerne la valeur de capacité calorifique qui peut être considérée comme infinie par rapport à celle du gaz pour la paroi alors qu'elle est d'une valeur finie pour les particules. Malgré cela, des particules solides inertes peuvent conduire à l'extinction d'une flamme de la même façon que des parois externes peuvent provoquer le coincement d'une flamme. Pour cela, la température des particules est supposée rester constante après le passage de la flamme. Il s'avère que ce n'est pas toujours le cas : si les particules ont une masse si faible que leur température augmente aussi rapidement que la température du mélange gazeux augmente dans le front de flamme, elles ne peuvent plus être considérées comme des parois froides. En réalité, l'effet d'extinction par des particules inertes à l'instar d'une paroi externe n'est manifeste que pour des particules dont le diamètre moyen est supérieur à 10 μm [85]. Dans le cas où l'extinction n'est pas obtenue, la flamme est seulement ralentie par les particules solides.

Ainsi, de la même façon que dans le cas du coincement de la flamme par des parois, la propagation de la flamme en présence de particules solides n'est possible que si le nombre de PECLLET est supérieur à une valeur critique traduisant le fait que l'énergie produite par la zone de réaction est supérieure aux pertes thermiques au contact des particules. Considérons une poudre constituée de particules sphériques en suspension dans un mélange gazeux inflammable, dont la concentration massique dans le mélange gazeux dans les conditions initiales T_i et p_i est W_p , ρ_p étant la masse volumique des particules solides et d_p le diamètre des particules, en remplaçant le diamètre de coincement dans l'équation 31 par le rapport volume libre occupé / surface d'échange, on obtient la formule suivante :

$$Pe = \frac{2 S_{L(b)p} \rho_p d_p}{3 W_p D_T}$$

Eq. 35

En d'autres termes, quand la concentration en particules de diamètre d_p augmente, pour une certaine valeur critique dont l'ordre de grandeur est de quelques kg/m^3 , la limite d'extinction est atteinte et la vitesse de flamme à la limite est égale à $S_{L(b)p}$. Il ressort également de cette formule que plus le diamètre des particules est petit et plus elles sont efficaces pour éteindre une flamme (plus la valeur de concentration seuil est basse).

L'approche théorique présentée ci-dessus a néanmoins des limites car l'addition de particules inertes à un mélange inflammable contribue à augmenter les pertes thermiques non seulement par conduction à travers ces particules mais aussi par rayonnement car la présence de particules dans les gaz brûlés augmente considérablement leur émissivité. De plus, l'hypothèse implicitement faite sur l'écoulement des particules à travers le front de flamme, à savoir que la vitesse de déplacement des particules a été supposée égale à celle du gaz, n'est pas toujours vérifiée. En particulier, si les particules sont ralenties par rapport au gaz dans le front de flamme, leur concentration effective dans le front de flamme sera supérieure à leur concentration initiale W_p et leur influence y sera alors amplifiée. En réalité, compte tenu de la force de traînée, les particules de diamètre élevé sont effectivement ralenties et leur concentration augmente dans le front de flamme ce qui, en revanche, compense en partie le faible rapport de leur surface d'échange au volume libre occupé par le gaz qui est directement proportionnel à l'inverse de leur diamètre.

Application au lit fluidisé

En partant d'un mélange gazeux inflammable mis en œuvre en lit fluidisé en régime homogène pour lequel la valeur critique de concentration en particules solides empêchant la propagation de la flamme est atteinte, et en augmentant progressivement la vitesse superficielle du gaz de façon à passer en régime de bulles puis en régime de slugs, est-ce que la propagation de la flamme reste impossible ou non ?

Pour ces deux régimes de fluidisation, le lit présente un caractère hétérogène puisqu'il est constitué de deux parties distinctes : la phase dite « dense » qui correspond à un mélange homogène de particules et de gaz et la phase bulles (dans le cas du régime de bulles) ou la phase slugs (dans le cas du régime de slugs) qui ne contient quasiment pas de particules et qui véhicule l'autre partie du gaz fluidisant. Pour un type de particules donné, c'est en augmentant la vitesse superficielle du gaz que l'on passe du régime de bulles au régime de slugs, cette augmentation conduit, par coalescence des petites bulles, à la formation de plus grosses bulles de diamètre égal à celui du lit, ces bulles sont appelées slugs et leurs propriétés hydrodynamiques diffèrent notablement de celles des bulles normales, ils se déplacent vers le sommet du lit à une vitesse inférieure à celle des bulles ; de plus leur forme varie selon la vitesse superficielle du gaz et la taille des particules fluidisées (slugs axisymétriques, slugs plats de type piston, slugs asymétriques de parois).

Des études expérimentales ont répondu à cette question et confirmé les prédictions suivantes [85].

- L'inflammation n'est pas possible dans la phase « dense » : elle a une concentration en particules solides nécessairement supérieure au seuil critique interdisant la propagation de la flamme puisqu'elle contient quasiment toutes les particules fluidisées et seulement une partie du gaz alors que la concentration initiale en particules était déjà supérieure à la valeur seuil.
- Une flamme peut effectivement se propager dans un slug et plus la vitesse superficielle du gaz est élevée en régime de slug, plus le domaine d'inflammabilité du mélange est élargi : les slugs peuvent être assimilés à une enceinte (avec des parois constituées de phase « dense ») contenant un mélange gazeux inflammable, c'est pourquoi, quand un slug passe devant le système d'allumage, une inflammation est observée. En outre, plus la vitesse superficielle du gaz augmente et plus la taille des slugs augmente (dans la mesure où l'on ne se rapproche pas trop du régime de fluidisation turbulente car au voisinage de la zone de transition, les slugs sont cassés et le caractère hétérogène de l'écoulement disparaît progressivement) si bien que le volume dans lequel le mélange est enflammé augmente d'où une augmentation de la valeur de sa limite supérieure car l'effet des « parois » diminue.
- Le domaine d'inflammabilité est plus restreint en régime de bulles qu'en régime de slugs car le volume des bulles dans lesquelles la flamme se propage est très inférieur à celui des slugs (leur forme est plutôt sphérique alors que la forme des slugs est plutôt cylindrique).

Dans beaucoup d'application industrielles, les réacteurs à lit fluidisés étant opérés en régime de bulles ou de slugs, il est possible d'être dans le domaine d'inflammabilité dans la phase bulles ou la phase slugs alors que dans la phase dense, les particules ont une action de coincement efficace. En cas d'inflammation dans une bulle ou dans un slug de petite

dimension par une source d'énergie extérieure, l'augmentation de pression et l'augmentation de température générées par la propagation de la flamme sont généralement rapidement amorties par la phase dense dans laquelle la flamme ne peut pas se propager si bien que le risque encouru est moindre, néanmoins une dégradation de la sélectivité en produit recherché est alors à déplorer puisqu'une partie du réactif est consommé. De tels incidents ont effectivement été détectés sur des unités industrielles en opération.

Méthodes d'estimation (prédiction, interpolation, extrapolation) : retour d'expérience et perspective

Limites d'inflammabilité

Toute théorie satisfaisante prétendant décrire le phénomène de propagation de la flamme doit pouvoir prédire d'une part, que la flamme ne pourra pas se propager en dehors d'un certain domaine de composition et les valeurs des compositions limites et, d'autre part, les valeurs de la vitesse fondamentale de flamme aux limites. Au niveau théorique, il n'existe pas, à l'heure actuelle, de modèle, prenant en compte les cinq différents processus d'extinction d'une flamme laminaire (convection naturelle, pertes de chaleur par conduction et convection aux parois, pertes de chaleur par rayonnement vers le milieu environnant, démixtion par diffusion préférentielle, effets provoqués par les gradients de vitesse non laminares) permettant de prédire les limites d'inflammabilité. Néanmoins, des modèles ont été établis en prenant en compte l'un ou l'autre des processus d'extinction.

Si la prédiction des limites d'inflammabilité s'avère délicate, en revanche, des méthodes d'extrapolation de la valeur des limites en fonction de la température ont été développées. Les valeurs expérimentales publiées dans la littérature permettent de conclure à une dépendance linéaire des limites en fonction de la température initiale tant que la température reste éloignée de la température d'auto-inflammation du mélange ou de celle de l'apparition d'une flamme froide. La variation des limites avec une augmentation de la température correspond toujours à une augmentation de la limite supérieure et à une diminution de la limite inférieure, c'est à dire à un élargissement du domaine d'inflammabilité. Les méthodes d'extrapolation sont généralement basées sur l'invariance de la température adiabatique de flamme aux limites en fonction de la température initiale ; elles permettent de calculer la valeur d'une limite d'inflammabilité à une température initiale donnée à partir de la connaissance de la valeur de cette limite pour une autre valeur de température initiale. Elles sont précises pour l'extrapolation en température des limites inférieures (mélanges en excès d'oxygène important par rapport à la stœchiométrie, la combustion peut être considérée comme étant complète) mais le sont moins pour l'extrapolation en température des limites supérieures (mélanges riches en combustibles donc déficitaires en oxygène par rapport à la stœchiométrie de la réaction de combustion) car il peut être délicat de lister les produits de combustion à la limite supérieure.

Concernant l'extrapolation en pression, la situation est plus délicate ; en effet, alors que pour la plupart des combustibles, une élévation modérée de la pression initiale élargit l'intervalle d'inflammabilité pour un mélange oxygène/inerte donné, mais en modifiant assez peu la limite inférieure, les limites de mélanges de monoxyde de carbone et d'air se rapprochent quand la pression augmente (la limite inférieure augmente et la limite supérieure diminue). La vitesse fondamentale est proportionnelle à la pression à la puissance $(n/2-1)$, n étant l'ordre global de la réaction ; pour une réaction d'ordre global 2, la vitesse fondamentale n'est donc pas directement dépendante de la pression ; si l'ordre global de la réaction est supérieur à 2, la vitesse fondamentale augmente avec la pression alors que dans le cas d'un ordre global

inférieur à 2 elle diminue quand la pression augmente. L'expérience montre que pour les hydrocarbures, n peut être compris entre 1 et 3 d'où une influence différente sur la vitesse de flamme et par conséquent sur les limites. Ainsi, l'augmentation de la limite supérieure en fonction de la pression peut varier significativement d'un combustible à l'autre selon l'ordre global de la réaction de combustion qui peut lui-même varier en fonction de la pression.

Pour les mélanges de combustibles, LE CHATELIER a développé une loi d'interpolation permettant de calculer la limite inférieure, respectivement supérieure, d'un mélange de combustibles dans un comburant donnée à partir de la connaissance de la limite inférieure, respectivement supérieure, de chacun des combustibles dans le même comburant ou mélange comburant/inerte pour les mêmes conditions initiales [99][100].

$$LI_m = \frac{100}{\sum_{i=1}^p \frac{y_i}{LI_i}}$$

Eq. 36

LI_m étant la limite inférieure, respectivement supérieure, d'inflammabilité du mélange de combustible exprimée en %mol de mélange combustible dans le mélange total, LI_i la limite inférieure, respectivement supérieure, d'inflammabilité du combustible i dans le même mélange oxygène/inerte exprimée en %mol, p le nombre de combustibles dans le mélange et y_i le pourcentage molaire du combustible i dans le mélange de combustibles.

Cette loi de LE CHATELIER correspond à un comportement idéal d'un mélange de combustibles, elle est généralement valable pour des combustibles de même famille chimique. Tout écart à cette règle est caractéristique d'une modification significative du mécanisme de combustion de l'un des combustibles par le ou les autres combustibles, sachant que cet effet inhibiteur ou promoteur peut ne pas être réciproque. C'est principalement la génération d'un radical ralentisseur ou accélérateur de la réaction qui conditionne l'effet inhibiteur ou promoteur d'un combustible sur un autre et qui est à l'origine d'un écart à la loi de LE CHATELIER.

La règle de LE CHATELIER est généralement plus réaliste pour la prédiction des limites inférieures que celle des limites supérieures. De plus, Il est intéressant de noter que si des mélanges suivent de façon satisfaisante la loi de LE CHATELIER dans certains domaines de température ou de pression, ils ne la suivront pas nécessairement dans d'autres domaines. Finalement, même si cette règle peut s'avérer très utile pour évaluer les limites d'inflammabilité de combustibles d'une même famille chimique, certains mélanges ne la suivent pas et il sera toujours préférable a) d'analyser les mécanismes réactionnels de combustion de chacun des combustibles du mélange afin de d'identifier d'éventuels effets promoteurs ou inhibiteurs pour s'assurer de son applicabilité ; b) de l'appliquer à des mélanges pour lesquels elle aura été validée expérimentalement.

La loi définie par LE CHATELIER pour les mélanges de combustibles a été étendue à des mélanges contenant plusieurs comburants et un combustible pour les prédictions des limites d'inflammabilité à partir de celles du combustible dans chacun des comburants du mélange. Les mêmes conclusions que pour les mélanges de combustibles s'appliquent à ce cas notamment en ce qui concerne les interactions d'un comburant sur le mécanisme d'oxydation du combustible dans l'autre comburant (effet inhibiteur ou promoteur).

Températures d'auto-inflammation normale et températures d'apparition de flammes froide

Les phénomènes d'auto-inflammation sont des explosions chimiques homogènes et l'explosion proprement dite est provoquée par l'emballlement de la vitesse réactionnelle. Plus précisément, l'auto-accélération de la réaction est attribuable à une combinaison de deux phénomènes : un effet cinétique pur de multiplication des radicaux porteurs de chaînes (les étapes de propagation et de ramification l'emportent sur celles de terminaison et de rupture des chaînes), et une élévation continue de la température provoquée par un déséquilibre entre la chaleur dégagée par le système en réaction et la chaleur transmise par ce système au milieu extérieur. Des modèles prenant en compte simultanément l'aspect thermique et l'aspect réactions en chaînes avec centres actifs permettent de représenter les deux grands modes d'inflammation spontanée : les auto-inflammations normales (quelles soient normales, de second, de troisième ou de quatrième stade) et les auto-inflammations froides. Ce type de modèle requiert l'utilisation d'un modèle cinétique détaillé prenant en compte chaque réaction élémentaire du mécanisme réactionnel à basse et haute température. Une des difficultés lors de la résolution de tels modèles est d'obtenir les différents états stationnaires qui peuvent exister en fonction de la température et qui représentent les différents types d'auto-inflammation.

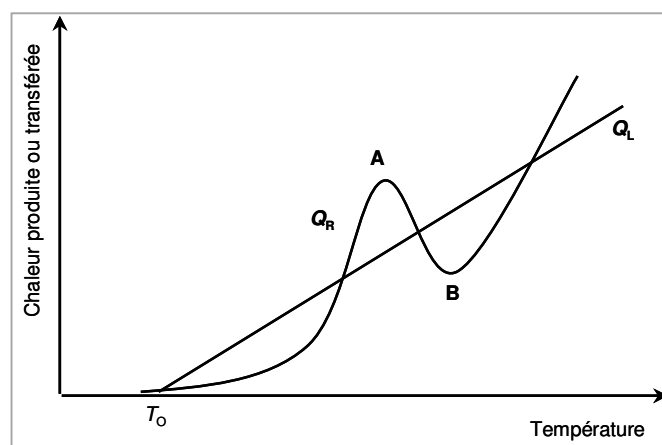


Figure 33. Diagramme représentant des états stationnaires multiples lors d'une inflammation spontanée.

Dans certains cas, comme le montre la figure 33, plusieurs états stationnaires peuvent exister à l'intersection des courbes représentant respectivement la chaleur produite (Q_R) par la réaction chimique et la chaleur perdue par le système (Q_L) en fonction de la température ; c'est précisément le cas lorsqu'il y a compétition entre les réactions de ramification et les réaction de propagation en chaînes droites, cette interférence étant contrôlée par la différence entre les énergies d'activation des deux types de réaction et couplée à leur exothermicité. Ce type de phénomène se produit notamment lors de l'oxydation des alcanes dans le domaine des basses températures. La singularité de la branche AB de la courbe représentant l'évolution de la chaleur produite par la réaction en fonction de la température est sa dépendance négative en température. Finalement, les variations de la courbe de production de chaleur en fonction de la température durant l'auto-inflammation correspondent aux différents phénomènes d'auto-inflammation caractérisés par des mécanismes réactionnels d'oxydation distincts : les auto-inflammations froides et les auto-inflammations normale et de second stade.

Les modèles cinétiques détaillés faisant intervenir chaque étape élémentaire développés actuellement reproduisant le comportement d'une auto-inflammation à basse ou à haute température ne tiennent généralement pas compte des réactions tri-moléculaires de recombinaison aux parois et la prise en compte de ces réactions permettrait, à terme, de tenir compte de la nature des parois des réacteurs ou autres équipements industriels par l'intermédiaire d'un coefficient d'efficacité de rupture de chaîne associé à chaque radical propagateur de chaînes, coefficient qui varie selon la nature de la paroi.

La température d'auto-inflammation et la température minimale (en fonction de la richesse du mélange) d'obtention des flammes froides à pression atmosphérique dépendent toutes deux des dimensions du récipient contenant le mélange auto-inflammable. Ainsi des corrélations empiriques basées sur des résultats expérimentaux et permettant de calculer la dépendance de ces propriétés en fonction du volume pour un récipient sphérique ont été publiées [101], leur utilisation pour une extrapolation aux grands volumes (plusieurs m³) reste à vérifier. De même, une corrélation empirique permettant d'extrapoler la valeur de la température d'auto-inflammation normale en fonction du rapport surface/volume du récipient contenant le mélange auto-inflammable a été publiée [102] mais à l'heure actuelle, il n'existe pas de telle corrélation pour la température d'obtention de flammes froides. Quant aux théories thermiques de SEMENOV [103] et FRANK-KAMENETZKII [104], elles permettent, bien qu'elles ne tiennent compte que d'un seul aspect du phénomène, à partir d'une valeur de température d'auto-inflammation mesurée dans un volume donné, de l'extrapoler correctement pour une autre valeur du volume à condition que le rapport des volumes ne dépasse pas dix.

Enfin, compte tenu, d'une part, de ce qui a été écrit sur les modèles cinétiques d'auto-inflammation à haute et à basse température et, d'autre part, de ce qui a été présenté à propos de l'influence des particules inertes d'un lit fluidisé gaz/solide sur les limites d'inflammabilité, il apparaît que le développement de modèles de simulation de réacteur catalytique à lit fluidisé (en régime stationnaire) prenant en compte le mécanisme catalytique au sein de la phase « dense » (riche en catalyseur) et également un mécanisme réduit d'auto-inflammation au niveau de la phase bulles ou de la phase slugs (phases gazeuses homogènes) permettrait de quantifier la contribution des réactions d'oxydation en phase homogène à la dégradation de la sélectivité en produit principal quand les conditions d'opération sont voisines des conditions d'auto-inflammation ou d'apparition des flammes froides.

Méthodes expérimentales : retour d'expérience et perspective

Il a été montré que les méthodes expérimentales sont indispensables tant pour la mesure de limites d'inflammabilité que pour celle de la température d'auto-inflammation et de la température d'apparition de flammes froides dans les conditions industrielles des procédés d'oxydation catalytique. Ce besoin en données expérimentales est essentiel alors que ces propriétés ne sont pas considérées comme des propriétés fondamentales d'un mélange puisque leurs valeurs mesurées dépendent d'un critère de détection défini en tenant compte des phénomènes physiques et chimiques mis en jeu lors de l'inflammation d'un mélange mais qui contient malgré tout une part d'arbitraire : par exemple, l'augmentation de pression pour la mesure de limites d'inflammabilité (7%) et un délai de non-inflammation pour la mesure de température d'auto-inflammation (5 ou 10 mn). De plus, ces grandeurs dépendent des conditions de mise en œuvre : la géométrie (direction de propagation) et les dimensions de l'enceinte contenant le mélange, la nature du matériau qui constitue l'enceinte, l'hydrodynamique du mélange (au repos ou en écoulement). En effet, elles reflètent

inévitablement l'interaction et les échanges de la zone réactionnelle avec son environnement même si certains effets peuvent être atténués en choisissant un protocole expérimental adéquat. C'est la raison pour laquelle des méthodes normalisées ont été développées et sont constamment améliorées depuis une trentaine d'années afin de permettre la comparaison des valeurs mesurées obtenues avec un même protocole expérimental. Néanmoins, ces méthodes normalisées restent appliquées à l'échelle du laboratoire dans des conditions qui sont généralement difficilement extrapolables aux conditions industrielles (mélange au repos, volume maximum de 14 dm³, pression limitée à la pression atmosphérique sauf pour une méthode, température limitée à 200°C).

Compte tenu de cela, les axes de développement des méthodes expérimentales de mesure de limites d'inflammabilité, sont :

- La possibilité de mesurer des limites sous haute pression avec le système d'allumage adapté.
- La mesure des limites dans des récipients de volumes voisins des volumes industriels.
- Le développement de méthodes de mesure avec un mélange en écoulement, les propriétés de turbulence de ce dernier étant caractérisables.
- La détermination expérimentale des limites supérieures d'inflammabilité au voisinage de la température d'auto-inflammation ou de la température d'apparition de flammes froides. Une méthode combinant plusieurs critères d'inflammation, à savoir une augmentation de pression, une analyse des produits de combustion et une augmentation de température doit permettre de mettre en évidence le phénomène détecté. Elle reste à être affinée.

Le dernier point mérite d'être précisé. En effet, si les résultats expérimentaux obtenus par différents auteurs pour un même mélange concordent généralement pour des températures allant de la température ambiante jusque vers 200°C, il est courant de remarquer des divergences pour les températures supérieures : certains mesurent une augmentation quasiment linéaire de la limite avec la température tandis que d'autres observent, après un accroissement linéaire, une brusque diminution de cette limite. Ces différences sont généralement une conséquence de la durée t_T pendant laquelle le mélange est maintenu dans l'enceinte à haute température avant l'allumage qui, suivant le mode opératoire, peut être plus ou moins longue. L'explication de ces résultats est la suivante (voir figure 29) : un mélange de gaz froid introduit dans une enceinte chaude à T_1 est rapidement chauffé jusqu'à la température des parois (T_1) puis continue de s'échauffer jusqu'à une température T_2 conséquence du bilan de chaleur entre l'exothermicité des réactions d'oxydation lente et les pertes aux parois, la durée de la transition de T_1 à T_2 dépend de la nature et de la composition du mélange, des dimensions et forme du récipient et de l'état de ses parois. Finalement, non seulement la composition mais aussi la température varient en fonction du temps pendant t_T . Ainsi, pour certains combustibles, la valeur de limite supérieure mesurée durant t_T est supérieure à ce qu'elle devrait être puisque la température du mélange est supérieure à T_1 alors que pour d'autres, t_T est tellement petit que la valeur mesurée est inférieure à celle attendue compte tenu de la consommation non négligeable du combustible avant la mesure.

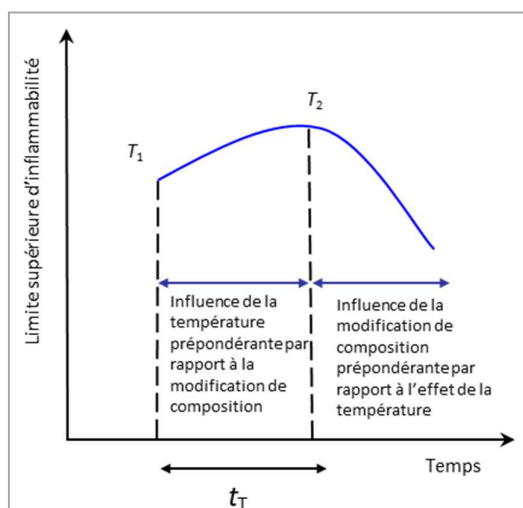


Figure 34. Influence de la température initiale sur la limite supérieure d'inflammabilité au voisinage de la température d'auto-inflammation.

L'étude de l'influence du paramètre t_T sur la limite supérieure d'inflammabilité aux hautes températures est d'un grand intérêt pour la prévention des dangers d'explosion. Mais, il est difficile de trouver une technique rapide de chauffage des gaz pour s'affranchir du phénomène d'oxydation lente et mesurer une valeur de la limite qui corresponde effectivement à la température initiale mise en œuvre. De plus, l'influence du paramètre t_T est d'autant plus marquée pour les hautes pressions, conséquence de l'effet de la pression sur les réactions d'oxydation lente (augmentation de la vitesse de réaction) et de la diminution de la température d'auto-inflammation de la majorité des combustibles quand la pression augmente.

En réalité, l'allure du diagramme présenté sur la figure 34 représente le cas pour lequel les produits d'oxydation sont moins inflammables que le mélange initial mais il peut arriver que le mélange contenant les produits d'oxydation lente soit plus inflammable que le mélange initial. Dans ce cas un mélange pourra être considéré ininflammable si le temps de séjour à haute température est suffisamment court avant le déclenchement de l'allumage alors qu'il sera effectivement inflammable si le temps séjour est plus long et ceci peut être très dangereux dans les conditions de procédés industriels [105]. C'est effectivement le cas à relativement haute pression, il est parfois possible de détecter, une limite de flamme froide en croyant à une limite supérieure d'inflammabilité et cela particulièrement si le critère d'inflammation est uniquement basé sur une augmentation de pression (voir figure 35).

Ce phénomène a été mis en évidence expérimentalement pour des mélanges n-butane/oxygène et méthane/éthane/oxygène pour lesquels une augmentation de pression inférieure à une fois la pression initiale avait été détectée et c'est l'analyse des produits obtenus après l'inflammation du mélange (alcools) et la révélation de la présence de formaldéhyde dans la flamme par spectroscopie qui ont permis de conclure quant à la nature de l'inflammation [106]. Pour mettre en évidence une telle singularité, un critère d'inflammation uniquement basé sur une augmentation de pression ne suffit pas, outre les moyens cités précédemment (analyse des produits, spectroscopie), la mesure de la température de flamme peut aider au diagnostic puisque l'augmentation de température concomitante à l'apparition d'une flamme froide est inférieure à 200°C alors que celle obtenue dans le cas d'une inflammation à haute température, est supérieure à 600°C.

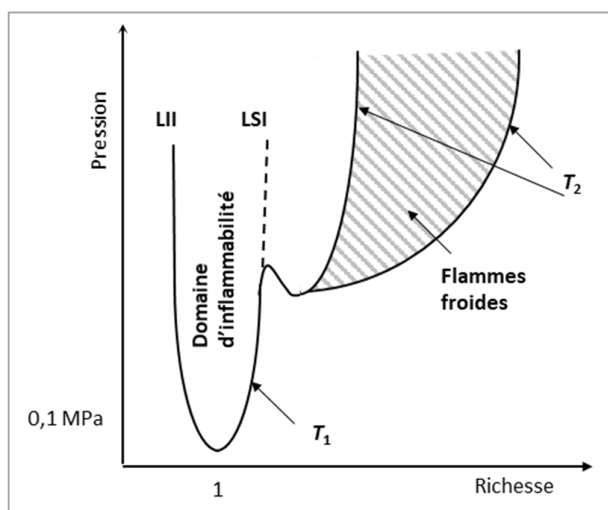


Figure 35. Diagramme isotherme représentant l'évolution des limites d'inflammabilité en fonction de la pression et la zone d'apparition des flammes froides pour un combustible dans l'air.

Quant aux méthodes de mesure de température d'auto-inflammation, elles doivent permettre la mise en évidence des deux grands modes d'inflammation spontanée : les auto-inflammations normales (quelles soient vraiment normales, de second, de troisième ou de quatrième stade) et les auto-inflammations froides.

La mesure de température d'auto-inflammation normale ou froide en présence de promoteur ou d'inhibiteur susceptibles d'être présents comme coproduits dans les procédés d'oxydation permettrait de connaître l'influence de certains coproduits ou impuretés et de compléter le tableau 11.

Tableau 11 – Influence d'additifs sur les conditions d'inflammation spontanée.

Nature de l'additif	Limites d'auto-inflammation		
	A basse température		A haute température
	Flammes froides	Explosion de 2 nd stade	Explosion normale
Formaldéhyde	Pression limite augmentée Délai accru		Délai diminué
Acétaldéhyde	Pression limite abaissée Délai de la 1 ^{ère} flamme froide fortement diminué	Pression limite diminuée	Pression limite inaltérée
Oxydes d'azote	Pression limite augmentée : à partir d'une valeur de fraction molaire en additif, plus de flammes froides Délai fortement accru (fonction de la fraction molaire en additif)	Variation de la pression limite en fonction de la fraction molaire en additif (passage par un minimum puis par un maximum)	Délai diminué

Si l'extrême sensibilité de la réaction de combustion à l'état et à la nature des parois a déjà été mise en évidence lors de l'auto-inflammation de certains combustibles comme

l'hydrogène puisque selon la nature de la paroi, cette dernière pourra avoir soit un effet inhibiteur en agissant comme un piège à radicaux nécessaires au processus de réaction en chaîne soit un effet catalytique notamment en présence d'oxydes métalliques, il semble que la mesure de températures d'auto-inflammation et de températures d'obtention de flammes froides des hydrocarbures utilisés dans les procédés d'oxydation catalytique obtenues dans des récipients constitués de différents matériaux représentatifs de ceux utilisés dans l'industrie permettrait de caractériser l'effet de ces matériaux sur ces grandeurs et de combler le manque de données actuel.

De façon similaire, très peu de données ont été publiées dans la littérature scientifique à propos de l'influence du régime hydrodynamique sur la température d'auto-inflammation normale et celle d'apparition de flammes froides.

De plus, l'étude de la transition du régime des flammes froides vers l'auto-inflammation normale mériterait d'être étudiée dans le détail dans les conditions de certains procédés d'oxydation catalytique tant au niveau théorique qu'au niveau expérimental. De façon similaire, l'étude de l'allumage d'un mélange inflammable par apparition d'une flamme froide ne semble pas avoir été réalisée expérimentalement.

Enfin, étant donnée la très grande complexité des phénomènes mis en jeu au cours d'une inflammation spontanée, face à un problème industriel, il sera toujours préférable de réaliser des expériences préalables dans un appareillage et des conditions analogues à ceux prévus pour le cas réel en n'omettant aucun paramètre : composition du mélange (combustibles, comburants, inertes), pression initiale, géométrie et dimension de l'enceinte, présence d'impuretés ou de corps étrangers comme la rouille ou des poussières combustibles.

Conception d'un procédé intrinsèquement plus sûr

D'une manière générale, dans l'industrie chimique, les actions à mettre en œuvre, après l'étape d'identification des dangers associés aux substances et techniques utilisées et des risques liés aux procédés et aux technologies, au cours d'une démarche consistant à développer un procédé intrinsèquement plus sûr peuvent être classées en cinq principales catégories, les quatre premiers types de mesures étant préventifs alors que le dernier est compensatoire.

- Intensification : réduire, chaque fois que possible, au minimum compatible avec le fonctionnement des unités, les volumes et débits de substances potentiellement dangereuses.
- Substitution : remplacer, chaque fois que possible, une substance dangereuse par une autre présentant un potentiel danger inférieur (inflammabilité, détonabilité, instabilité, toxicité, ...).
- Atténuation : rechercher les conditions opératoires (température, pression, composition) pour lesquelles les dangers liés aux substances mises en œuvre et les risques associés sont minimums.
- Simplification/Conception tolérante vis à vis des erreurs : rechercher des conditions aisées à maîtriser à la fois en marche stabilisée et lors des phases transitoires, minimiser le nombre d'appareils et les circuits annexes, utiliser au maximum des technologies éprouvées, introduire des marges adaptées à l'importance des risques analysés, redondance des mesures clefs.

- Limitation des effets : confinement (réduire ou supprimer la propagation de flux matière ou énergie indésirables vers l'extérieur en les captant ou retenant à la source), mitigation (atténuation des conséquences en réduisant la durée, le débit de fuite ou le flux d'énergie), protection (réduire l'ampleur des dommages en protégeant l'environnement proche des effets de l'accident : implantation, ségrégation, distances de sécurité, plan d'évacuation, ...).

Prévention par Intensification

Intensifier un procédé revient, d'une part, à minimiser la quantité de matière à mettre en œuvre pour une capacité de production donnée, autrement dit, à maximiser la productivité du procédé et, d'autre part, à ne pas surdimensionner les équipements et à éviter au maximum les volumes morts, en particulier, pour les réacteurs, les équipements de transfert (canalisations) et les récipients de stockage intermédiaire.

Les réacteurs chimiques en général, et les réacteurs d'oxydation en particulier, sont des équipements qui mettent en œuvre des substances dangereuses et dont l'exploitation n'est pas sans risque, en effet, beaucoup d'incidents industriels ont comme origine le dysfonctionnement d'un réacteur. Pour une capacité de production donnée, la taille d'un réacteur dépend essentiellement de la cinétique de la réaction mise en œuvre (temps de séjour requis) et du degré de mélange des réactifs requis par cette dernière ; en effet, une réaction même très rapide peut paraître lente si le mélange et le contact entre les réactifs n'est pas suffisant (limitation de la réaction due au transfert de masse). Une connaissance et une compréhension complète du mécanisme réactionnel et de la cinétique de la réaction mise en œuvre sont essentielles pour un dimensionnement optimal du réacteur de façon à maximiser son rendement et à minimiser sa taille afin d'avoir un procédé plus rentable et de diminuer le nombre et la quantité de coproduits et de résidus formés ce qui contribue à augmenter la sécurité intrinsèque du procédé et par conséquent à diminuer le risque.

Souvent, il est préférable de favoriser les opérations continues par rapport aux opérations batch ; en effet, les phases transitoires sont toujours sources de risques et, de plus, pour une capacité de production donnée, un réacteur à cuve parfaitement agitée fonctionnant en continu est plus petit qu'un réacteur batch. Ce type de technologie est souvent utilisé pour la mise en œuvre de réactions gaz/liquide pour lesquelles le transfert de masse des réactifs d'une phase vers l'autre est souvent l'étape limitante. La mise en œuvre de réacteur à boucle de recirculation de liquide permet alors de réduire la taille du réacteur, d'améliorer le transfert de matière et de minimiser la consommation en réactifs gazeux.

Les réacteurs tubulaires à écoulement piston sont ceux qui ont un potentiel danger le plus faible, de plus, ils sont de conception assez simples, ils ne contiennent aucune partie mobile et ont un nombre minimum de joints et de connections ce qui réduit le risque de fuite. Le mélange des réactifs de ce type de réacteur peut être assuré par différents systèmes comme les mélangeurs statiques et les systèmes de distribution. De même, il est souvent préférable de privilégier les systèmes de refroidissement internes aux systèmes de refroidissement externe.

Les règles énoncées ci-dessus ne sont pas générales et seule la connaissance complète du mécanisme réactionnel et de la cinétique de la réaction mise en œuvre permettent de guider le concepteur.

Prévention par Substitution

Les mesures de substitution consistent, d'une part, à remplacer les substances dangereuses par des substances moins dangereuses (réactifs, produits intermédiaires, catalyseurs, solvants, fluides réfrigérants) et, d'autre part, à identifier et développer des autres voies chimiques de production industrielles plus sûres car elles mettent en œuvre des réactifs et/ou catalyseurs moins dangereux, sont moins exothermiques et permettent d'opérer dans des conditions moins sévères. Le développement de catalyseurs permettant d'augmenter la sélectivité de la réaction principale tout en travaillant à plus basse température et à plus basse pression est souvent l'étape clef permettant d'améliorer la sécurité intrinsèque du procédé.

Par exemple, l'acrylonitrile était auparavant produit par réaction de l'acide cyanhydrique sur l'acétylène, puis il a été couramment produit par ammoxxydation du propylène sur catalyseur V/P/O, les réactifs sont donc moins dangereux (plus stables, moins réactifs et moins inflammables), à l'heure actuelle, la tendance est au développement de procédés mettant en œuvre l'ammoxxydation du propane encore moins dangereux. De même, les esters acryliques peuvent être produits à partir d'acétylène, de monoxyde de carbone et de l'alcool correspondant, le catalyseur étant du carbonyle de nickel (substance très toxique) ; une nouvelle voie a d'abord consisté à fabriquer, lors d'une première étape, l'acide acrylique par oxydation catalytique du propylène puis dans une seconde étape l'ester par estérification de l'acide par l'alcool approprié. Actuellement, de nouveaux procédés utilisant le propane lors l'étape de fabrication de l'acide acrylique sont développés.

Quant aux solvants, il s'agit de remplacer au maximum les solvants organiques volatiles par des solvants aqueux ou par des solvants moins dangereux. De même, pour les fluides de transfert de chaleur, il est préférable d'utiliser l'eau ou la vapeur d'eau plutôt que des huiles combustibles et si l'eau ou sa vapeur ne sont pas utilisables, il faut privilégier les huiles à point d'éclair élevé voire les sels fondus.

Prévention par Atténuation

Les mesures d'atténuation consistent à mettre en œuvre des conditions opératoires modérées et le moins dangereuses possible : pressions et températures d'opération les plus basses possibles, opérer au-dessous de la limite inférieure ou au-dessus de la limite supérieure d'inflammabilité et minimiser la teneur en oxygène si possible, à utiliser comme réactifs des gaz les moins inflammables possible (domaine d'inflammabilité étroit, MIE élevée, température d'auto-inflammation élevée), et les liquides les moins volatils (température limite inférieure d'inflammabilité élevée).

Le tableau 12 résume les effets d'une augmentation de pression, de température, de la turbulence et d'une diminution de la dilution sur les indices d'explosivité caractérisant l'aptitude à l'explosion.

De même, le tableau 13 présente les effets d'une augmentation de pression, de température, de la turbulence et d'une diminution de la dilution sur les indices d'explosivité caractérisant la sévérité d'une explosion.

Les tendances indiquées dans les tableaux 12 et 13 peuvent être plus ou moins marquées suivant les conditions opératoires, autrement dit l'influence de la variation d'un paramètre opératoire dépend inévitablement des valeurs des autres paramètres opératoires. Par exemple, l'influence de la pression est d'autant plus prononcée que la composition du

mélange est voisine de la stœchiométrie, tant sur les facteurs caractérisant la sensibilité à l'explosion que sur ceux caractérisant la sévérité de l'explosion.

Tableau 12 – Influence des paramètres opératoires sur les indices d'explosivité caractérisant l'aptitude à l'explosion d'un système.

	Influence d'une augmentation de température	Influence d'une augmentation de pression	Influence d'une augmentation de teneur en oxygène (1)	Influence d'une augmentation de la turbulence (2)
Indices d'explosivité relatifs à la formation d'un mélange inflammable				
LII	↓ légère	↓ légère	↓ ou ↑ (3)	↑
LSI	↑	↑ (4)	↑	↓
T_L	n. a.	↑	↓ légère	↑
T_U	n. a.	↑	↑	↑
LOC	↓	↓	n. a.	↑
Indices d'explosivité relatifs à l'allumage d'un mélange inflammable				
MIE	↓	↓	↑	↑
AIT	n. a.	↓ (5)	↓	=
Diamètre de coincement	↓	↓	↓	↑

n. a. : non applicable

- (1) Augmentation de la teneur oxygène du mélange inerte(s)/oxygène (diminution de la dilution).
- (2) Augmentation de l'intensité de turbulence pour une échelle de turbulence donnée.
- (3) Dépend de la valeur de la chaleur spécifique de l'oxygène par rapport à celle de l'inerte.
- (4) Si l'ordre global de la réaction de combustion est supérieur à 2.
- (5) Dans le cas des inflammations normales ou de 2nd stade, cette règle n'est plus applicable pour les flammes froides, la zone de coefficient négatif de température, le domaine des auto-inflammations à long délai et pour les composés à trois limites comme l'hydrogène.

Ainsi, l'influence d'une augmentation de la fraction molaire en oxygène sur les facteurs caractérisant la sensibilité d'un système à l'explosion et sur les facteurs permettant d'évaluer son potentiel destructeur est plus importante pour les mélanges riches, c'est à dire pour les mélanges pour lesquels l'oxygène est le réactif limitant ce qui est le cas pour les mélanges dont la composition est voisine de la limite supérieure d'inflammabilité. Cette influence est présentée de façon schématique sur la figure 36.

Enfin, l'influence de la turbulence peut être différente selon que le système étudié a tendance à pouvoir détoner ou non. Dans le cas d'une simple déflagration ne pouvant pas se transformer en détonation, une augmentation de l'intensité de turbulence conduit à une forte augmentation du facteur $(dp/dt)_{max}$, alors que dans le second cas, une transition déflagration-détonation est probable et ce d'autant plus que la composition du mélange est voisine de la stœchiométrie de la réaction de combustion, que la forme du récipient est propice à cette transition (tube dont le rapport longueur sur diamètre est très élevé, localisation de l'allumage : tube fermé à l'extrémité d'allumage et ouvert à l'autre extrémité), que l'énergie d'allumage mise en œuvre est élevée, que la pression initiale est élevée. Dans ce dernier cas, il est évident qu'une augmentation de l'intensité de turbulence conduit à une très forte augmentation de tous les paramètres permettant d'évaluer la sévérité de l'explosion.

Tableau 13 – Influence des paramètres opératoires sur les indices d’explosivité caractérisant la sévérité d’une explosion.

	Influence d’une augmentation de température	Influence d’une augmentation de pression	Influence d’une augmentation de teneur en oxygène (1)	Influence d’une augmentation de la turbulence (2)	Augmentation de l’énergie fournie
Indices d’explosivité caractérisant la sévérité d’une explosion					
$p_{\max}$	↑	↑	↑	↑	↑↑ si détonation
V_s	↑	↑ (3)	↑	↑	↑↑ si détonation
$(dp/dt)_{\max}$	↑	↑	↑	↑	↑↑ si détonation

(1) Augmentation de la teneur oxygène du mélange inerte(s)/oxygène (diminution de la dilution).

(2) Augmentation de l’intensité de turbulence pour une échelle de turbulence donnée.

(3) Si l’ordre global de la réaction de combustion est supérieur à 2.

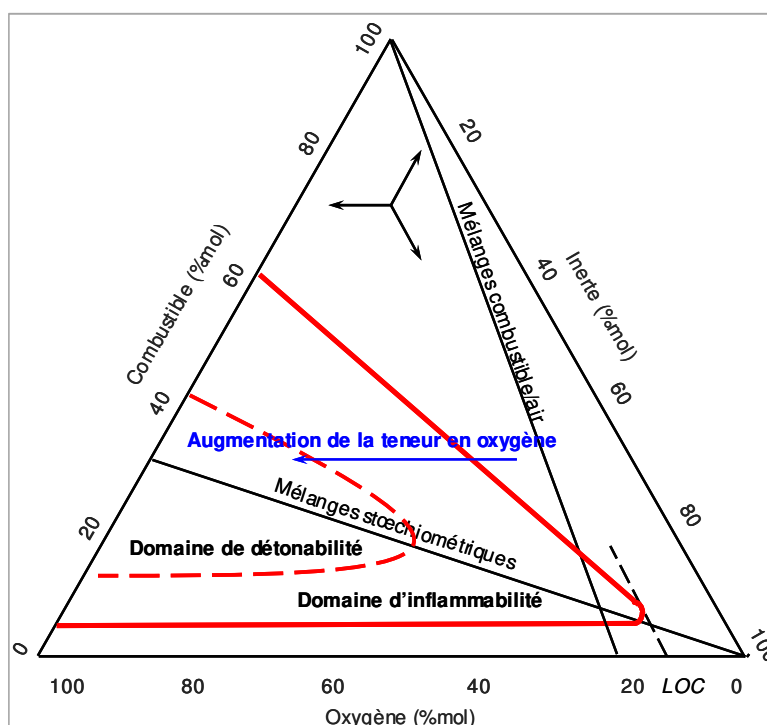


Figure 36. Influence de la teneur en oxygène sur les conditions d’inflammabilité d’un mélange combustible/oxygène/inerte.

Prévention par Simplification et Conception tolérante vis à vis des erreurs

Il s’agit de concevoir le procédé de la façon la plus simple possible en éliminant toute source de complexité non seulement afin de minimiser la probabilité d’évènements indésirables (erreurs manuelles ou dysfonctionnements) mais aussi afin de rendre le procédé tolérant ou « pardonnant » vis à vis de ces derniers. En réalité, cela consiste à rechercher des conditions aisées à maîtriser à la fois en marche stabilisée et lors des phases transitoires, à minimiser le nombre d’appareils et les circuits annexes, à utiliser au maximum des technologies éprouvées,

à introduire des marges adaptées à l'importance des risques analysés, à s'assurer d'une redondance des mesures clefs.

Par exemple, dans beaucoup de cas, il est possible de dimensionner les équipements capables de supporter la pression maximale ou minimale engendrée par un dysfonctionnement (déflagration, auto-inflammation, emballement de réaction), ce type de mesure contribue à simplifier le procédé, en effet, elle est souvent préférable à l'installation d'un système de protection (soupape ou disque de rupture) compliquant le procédé.

11 Réflexion sur la démarche scientifique

« Une théorie est quelque chose que personne ne croit, sauf la personne qui l'a faite. Une expérience est quelque chose que tout le monde croit, sauf la personne qui l'a faite. »

ALBERT EINSTEIN (1933)

Ces trente-deux années d'expérience en recherche et développement m'ont permis de dégager trois points clés de la démarche scientifique : c'est une école de la rigueur, elle nous apprend à accueillir l'incertitude et elle nous inculque la nécessité de travailler collectivement. En effet, ce qui a permis aux sciences de construire des théories et de formuler des lois puis des principes, ce sont les exigences de l'expérimentation et de la vérification, la confrontation avec la réalité, la prise en compte de la complexité, la soumission des recherches à l'appréciation de ses pairs. Il me semble qu'un chercheur doit aussi être quelqu'un qui sait appréhender ce qu'il ne sait pas. Beaucoup de scientifiques côtoyés pendant mon parcours professionnel reconnaissent avoir l'impression que l'étendue de ce qu'ils ignorent augmente au fur et à mesure qu'ils en savent davantage. Paradoxalement, alors qu'une des attentes de la science est de donner des certitudes et de lever des doutes, une des leçons à tirer de la démarche scientifique c'est de ne jamais renoncer à la rigueur tant du raisonnement que de l'expérimentation tout en restant conscient du caractère inachevé de nos connaissances et de notre expérience. Une conséquence positive de cela est qu'il restera toujours à explorer et à découvrir. De plus, alors que les chercheurs des siècles précédents pouvaient ambitionner de travailler individuellement, cela n'est plus possible aujourd'hui. Les échanges avec des chercheurs d'autres domaines permettent notamment de s'enrichir de nouvelles méthodes de travail et de raisonnements différents, s'inspirer de la pensée de l'autre ne peut être que bénéfique.

Je souhaite également partager les sempiternelles questions que je me suis posées durant ces années :

- Est-ce que ce que je mesure correspond bien à ce que je souhaite mesurer ?
- Est-ce que ce que je calcule ou simule correspond bien à la réalité ?
- De combien ce que je calcule est éloigné de la réalité ?

Ainsi, je peux humblement adapter la célèbre formule de PIERRE-GILLES DE GENNES « *On mesure une propriété de la matière elle-même ou une propriété de ses défauts ?* » : on met en évidence expérimentalement le phénomène étudié ou bien un défaut du dispositif expérimental ou du protocole opératoire ou du système d'instrumentation ?

Une expérience peut être définie comme un essai effectué pour étudier un phénomène. Plus précisément, dans le langage scientifique, c'est un fait provoqué pour mettre en évidence un phénomène ou vérifier une hypothèse, une loi, et arriver ainsi à une connaissance théorique de la façon dont se passent les choses. La notion d'expérience s'oppose à celle d'observation qui consiste simplement à examiner des phénomènes tels qu'il se présentent naturellement sans les influencer. Lors d'une expérience, la nature est stimulée de façon à provoquer les phénomènes recherchés tout en contrôlant certains paramètres.

Avant toute étude, une des premières questions à se poser est : s'agit-il d'une étude exploratoire visant à décrire ou mettre en évidence un phénomène ou d'une étude confirmatoire dont l'objectif est de valider une idée, une théorie ou un modèle ? Selon le cas, la démarche et les outils d'analyse ne seront pas les mêmes. En effet, dans le cas d'une étude exploratoire, le nombre de variables à prendre en compte est élevé puisque le but de l'étude est la description d'un phénomène à partir de variables et en particulier d'établir la causalité entre celles-ci afin d'avoir la représentation la plus riche possible. En revanche, dans le cas d'une étude confirmatoire, il n'est question que des données qui vont permettre d'infirmer ou de confirmer une théorie ou un modèle, l'étude de causalité a déjà été effectuée. On conçoit facilement que le plan d'expérience ne sera pas le même dans chacun des deux cas.

JOHN STUART MILL a défini en 1865 trois critères permettant de conclure quant à la causalité entre deux variables [107] :

- La covariation : cause et effet sont corrélés.
- La précédence temporelle : la cause précède l'effet.
- L'élimination d'explications alternatives : pas de troisième variable dépendante des deux autres.

Ainsi, dans une étude confirmatoire de validation d'un modèle par exemple, il s'agit de vérifier que l'on a bien identifié causes et effets, autrement dit, qu'il n'y a pas d'explication rivale : les variations de la variable à expliquer sont causées uniquement par les variables explicatives. C'est ce qu'on peut appeler la validité interne dont les composantes principales sont la validité de conception qui confirme l'étude de causalité et la validité d'utilisation qui garantit une certaine précision. Dans le cas d'un modèle de génie des procédés, le modèle a été établi à partir de données expérimentales définissant un certain espace, si dans celui-ci, la validité interne est acceptable, cet espace constitue le domaine de validité du modèle.

Les résultats ainsi obtenus sont-ils généralisables ou plutôt extrapolables ? La réponse à cette question va définir la validité externe. Cette dernière est notamment fonction du type de modèle : modèle de connaissance pure, modèle phénoménologique, modèle comportemental (voir figure 12). Bien entendu, un modèle de connaissance pure et à un degré moindre, un modèle phénoménologique seront par nature plus facilement extrapolables qu'un modèle comportemental. Il peut arriver qu'un tel modèle soit tellement proche des données sur lesquelles il a été établi qu'il ne représente plus le phénomène qu'on voulait étudier au départ mais uniquement les données [108]. Une faible validité externe signifie que l'on ne peut pas généraliser ou extrapoler, néanmoins le travail peut tout de même être intéressant puisqu'un domaine donné a été très bien étudié, le domaine de validité. En réalité, selon les études, il s'agit toujours de trouver un compromis entre validité interne et validité externe.

Quelques mots maintenant sur l'évolution des théories scientifiques. Généralement, en science, ce n'est pas la véracité d'une théorie qui est démontrée mais plutôt l'inexactitude des théories concurrentes. La théorie la plus « vraie » est celle qui explique un phénomène le mieux possible et permet de formuler des hypothèses réfutables mais pas encore démenties. Autrement dit, il n'y a pas de théorie « vraie », mais seulement une « meilleure théorie » qui est, parmi celles qui sont proposées, la plus explicative (la plus « élégante ») disponible à un moment donné, en attendant mieux.

K. POPPER affirme que bien qu'il y ait plusieurs sciences (sciences dures, sciences de la vie, sciences humaines, ...), il n'y a qu'une seule manière de prétendre à la validité scientifique et une seule façon de réfuter une théorie [109]. Il propose les trois principes suivants :

- Le principe faillibiliste : il faut partir de l'hypothèse que tout énoncé est faillible et qu'aucune connaissance n'est définitive, la quête d'une meilleure théorie est toujours d'actualité ;
- Le principe de la critique permanente : les sciences progressant par élimination des erreurs, il faut que les théories soient soumises à la critique, c'est le débat entre scientifiques qui conduit à l'avancement de la science ;
- Le principe falsificationniste : pour qu'une théorie puisse être jugée scientifique, elle doit pouvoir être réfutée, on doit pouvoir prouver qu'elle est fausse et fournir les éléments pour cette réfutation.

Il insiste en écrivant : « *Une théorie qui n'est réfutable par aucun événement qui se puisse concevoir est dépourvue de caractère scientifique* ». Si ce raisonnement est étendu aux modèles, il est possible d'écrire qu'un modèle n'a de valeur scientifique que s'il permet de formuler des hypothèses réfutables.

Quant à G. BACHELARD [110], même si certaines de ses idées sont proches de celles de K. POPPER et en particulier du premier de ses principes listés ci-dessus, il est plus virulent en ce qui concerne l'évolution d'une théorie scientifique. En effet, il met en avant le caractère polémique de l'expérimentation scientifique car elle organise l'affrontement entre une prévision théorique et un résultat expérimental observé ou mesuré. C'est dire qu'elle se situe dans la remise en cause. Il argue notamment qu'il n'y a de réel scientifique qui ne soit d'abord une construction théorique et ensuite une construction technique (le schéma d'expérimentation) et veut montrer que l'expérience scientifique est toujours la réponse, positive ou négative, à une question préalablement posée.

Par sa « Philosophie du non », il faut comprendre que l'expérience nouvelle dit non à l'expérience ancienne, sans cela, de toute évidence, il ne s'agit pas d'une expérience nouvelle. Bien entendu, une expérience qui ne fait que confirmer les expériences et les théories antérieures est souvent utile ; mais ce n'est pas grâce à celle-ci que la marche de la science pourra faire un bond qualitatif en avant. En effet, selon G. BACHELARD, les sciences ne progressent pas de manière continue, elles connaissent des ruptures méthodologiques, des changements de méthodes et de concepts qui conduisent à des coupures épistémologiques. T. KUHN reprendra à son compte cette thèse, montrant le relativisme des connaissances scientifiques et de la notion de vérité [111]. Il y a progrès lorsqu'on organise des expériences qui ont pour vocation de contredire, ou d'invalider des expériences antérieures, et de ce fait de remettre en cause des théories admises jusqu'ici. Cette affirmation va à l'encontre de la représentation habituelle et rassurante de l'évolution des sciences qui veut que la science avance par paliers successifs pour lesquels chaque marche viendrait s'appuyer sur la précédente comme sur un socle solide. Toutefois, il me semble que la réalité se situe entre les deux allégations. En effet, des théories plus générales peuvent voir le jour sans pour autant remettre totalement en cause les théories antérieures tout en restant compatibles avec celles-ci au moins sur un certain domaine ; la théorie initiale étant alors un cas particulier de la théorie. Par exemple, les lois de NEWTON, alors qu'elles sont toujours vérifiées à l'échelle macroscopique partout dans l'univers, ne sont plus valables lorsqu'on considère des

attractions gravitationnelles très fortes, elles doivent être modifiées pour la circonstance, c'est ce que A. EINSTEIN a fait avec sa théorie de la relativité générale. NEWTON décrivait l'attraction de la pomme par la Terre au moyen d'une force immatérielle. EINSTEIN propose un autre mécanisme : la Terre déforme l'espace-temps autour d'elle, et c'est à cause de cette déformation que la pomme se trouve attirée. Cette conception peut paraître abstraite, mais il est possible la représenter à l'aide d'une analogie souvent utilisée par les physiciens : celle d'une boule de pétanque posée sur un drap tendu. La présence de la boule déforme le tissu et, si l'on pose une petite bille sur le drap, celle-ci s'approche de la boule en suivant la courbure du drap. Il ne s'agit là que d'une image pratique, mais elle illustre le principe fondamental de la théorie d'EINSTEIN : les masses s'attirent en déformant l'espace-temps. Si on applique la relativité générale d'EINSTEIN aux mouvements des pommes qui tombent, elle nous donne des résultats identiques à la loi de l'attraction universelle de NEWTON. Ce n'est que lorsqu'on considère des attractions gravitationnelles très fortes que la théorie d'EINSTEIN surpasse celle de NEWTON : son premier succès est justement de prédire correctement le mouvement de Mercure, cette planète qui n'obéit pas bien à la loi de NEWTON du fait de sa grande proximité avec le Soleil.

De même, dans cette représentation classique de l'Univers héritée de NEWTON, les objets matériels ont une réalité propre, sont situés dans l'espace dans des positions spécifiées et se meuvent selon des trajectoires bien définies. Pourtant un tel cadre formel ne permet pas de rendre compte du comportement des objets observés à l'échelle atomique ou subatomique d'où le besoin d'une nouvelle physique : la physique quantique. Cette théorie quantique nous apprend qu'une particule ne possède ni position ni vitesse définie tant que cette dernière n'est pas mesurée par un observateur. La quantité mesurée n'acquiert de valeur qu'à l'instant de sa mesure. En effet, alors que le concept de mesure ne pose aucun problème en physique classique, il nécessite un nouveau paradigme en physique quantique puisque c'est seulement lorsqu'un observateur prend conscience de la mesure qu'une valeur définie de la grandeur mesurée émerge, et celle-ci n'implique aucun changement dans l'état physique du système, mais est relative à l'observateur lui-même.

Un point reste à préciser, il me semble qu'avant la remise en question d'une thèse déjà établie, il est nécessaire, voire indispensable, de s'approprier cette thèse et même l'histoire de la science en question. A. COMTE n'a-t-il pas dit : « *On ne connaît pas complètement une science tant qu'on n'en sait pas l'histoire* » [112]. Cependant, cette appropriation de la connaissance peut générer des obstacles à sa remise en cause. Ces derniers ne sont pas ceux liés à l'objet de la connaissance (complexité, caractère transitoire ou éphémère des phénomènes, ...) ni ceux inhérents à l'homme (limite intellectuelle et limite de perception du réel, habitudes qui conduisent toujours aux mêmes erreurs) mais ceux relatifs à la mise en œuvre de la science elle-même. Effectivement, un chercheur, pour provoquer une expérimentation, utilise des instruments (capteurs, analyseurs, débitmètres, ...) qui sont eux-mêmes la matérialisation de théories. Ainsi, non seulement le processus expérimental (le montage pour obtenir une observation réelle mesurable) est le fruit de la théorie originaire et de la théorie de l'expérimentation (conception du schéma expérimental), mais encore, il faut admettre que les instruments utilisés pour caractériser le phénomène sont des réalisations de la théorie. Chacun des instruments utilisés a sa propre fonction mais génère des difficultés (protocole expérimental, étalonnage minutieux, incertitude de mesure, lois approximatives d'extrapolation, ...) qui peuvent influencer voire fausser le résultat de l'expérimentation d'où ma question du début de cette section : je mets en évidence expérimentalement le

phénomène étudié ou bien un défaut de mon dispositif expérimental ou de mon protocole opératoire ou de mon système d'instrumentation ? Un exemple classique correspondant à cette préoccupation est le microscope d'HEISENBERG : les électrons sont de tellement petite dimension qu'il faut les éclairer avec une lumière (photon) de très courte longueur d'onde pour déterminer leur trajectoire mais l'énergie absorbée par l'électron modifie sa trajectoire, l'observateur perturbe ainsi le phénomène qu'il étudie. Si nous pouvions voir dans le noir à l'échelle électronique cet obstacle n'existerait pas.

Pour revenir sur l'appropriation, un parallèle peut être fait avec l'évolution de la peinture, les grands peintres comme P. PICASSO et P. CEZANNE se sont d'abord appropriés les méthodes académiques en vigueur avant de les remettre en cause provoquant ainsi une rupture avec le style classique. A tel point que P. CEZANNE est considéré aujourd'hui comme le père de la peinture moderne ; de plus, il s'est notamment approprié les principes de la géométrie descriptive et a changé de paradigme en conciliant sa vision de la peinture et les mathématiques. S'intéresser à d'autres domaines a bouleversé sa peinture.

Enfin, à l'ère du Big Data, la collecte quantitative de toujours plus de données, le développement d'outils d'analyse toujours plus puissants ont tendance à faire croire au miracle, je pense qu'il est néanmoins préférable de privilégier une approche empreinte d'un minimum de théorie à une démarche purement statistique. Etre conscient de ne pas devenir victime de la puissance des outils d'analyse me semble un prérequis. Il est possible d'expliquer des observations variées et compliquées à partir de principes simples et une étude de causalité préalable permettant d'établir une loi théorique à partir des causes à l'origine du phénomène observé garantira des résultats plus utiles avec un caractère plus prédictif. M. LONCIN confirme : « *La théorie est le moyen le plus simple, le plus efficace et le moins coûteux d'aborder un problème pratique* » [113].

J'ai souhaité terminer par la transmission du savoir qui me tient particulièrement à cœur. Mon parcours m'a fait prendre conscience que nous devons être d'irréductibles et perpétuels étudiants comme l'écrivait M. LETORT [3], ce qui conduit à être à la fois en position de recevoir et de donner.

- Recevoir à travers les échanges avec les chercheurs de notre discipline et d'autres domaines, la confrontation avec ses pairs. L'entretien de sa culture scientifique et l'extension du champ de ses connaissances sont des préoccupations de chaque jour ; en effet, par l'abondance, la diversité et la flexibilité de ses procédés, l'industrie est tributaire de la recherche si bien que les sujets ne manquent pas.
- Donner en inculquant à ses élèves, outre des connaissances scientifiques, techniques et pratiques, le goût de l'étude et de l'esprit de recherche, la passion de connaître et la soif d'apprendre. L'art d'enseigner ne réside-t-il pas avant tout dans la capacité à faire naître la curiosité ? C'est également une façon de « rendre » ce que nos professeurs nous ont enseigné. A ce sujet, M. SERRES, à qui ses étudiants demandaient pourquoi il s'occupait d'eux avec autant d'attention a répondu qu'il avait posé une question de même nature à un de ses professeurs et que celui-ci avait rétorqué [114] : « *Pour que tu t'occupes de tes étudiants lorsque tu deviendras professeur. Tu ne me rendras jamais ce que je te donne, parce qu'on ne remonte pas le cours d'un fleuve, en particulier celui du temps, mais tu le rendras à tes successeurs dans le droit fil du courant. Tu feras le relais, tu passeras la balle* ».

Ainsi, cette action de rendre ce que nos professeurs nous ont apporté est plus transitive que réciproque, la réciprocité cherche à rétablir l'équilibre or cette passation est un écart à l'équilibre. Symboliquement la transmission ne se joue plus à deux, professeur et élève, mais à trois : un professeur puis un élève qui devient professeur à son tour, en passant d'un rôle à l'autre et troisièmement un élève qui, de son côté, pourra également devenir professeur. Le poids de la transmission ne s'estime plus sur une balance mais, glissant d'un point à un autre, il lance une sorte de mouvement perpétuel.

12 Bibliographie

- [1] Balibar, S. (2014) Chercheur au quotidien. Editions du Seuil. ISBN 978-2-37021-025-8.
- [2] Grosseti, M.; Detrez, M. (1998) Le génie chimique en France : la difficile genèse d'une science. *European Association for the Study of Science and Technology, 1998 General Conference*.
- [3] Letort, M. (1952) La formation technique de l'ingénieur chimiste moderne. *Revue Générale des Sciences Pures et Appliquées*. Vol. 59, p. 94-113.
- [4] Little, A.D. « Report to the Corporation of MIT », décembre 1915, cité dans le chapitre 1 « Chemical Engineering Research, Lifeblood of American Industry » de Kirkpatrick, en 1933, p. 5.
- [5] Emptoz, G.; Fonteneau V. (2014) L'enseignement de la chimie industrielle et du génie chimique au Cnam. *Cahiers d'histoire du Cnam*. Vol. 2, 151 p.
- [6] Le Goff, P. (1974) Les méthodes du Génie Chimique (1^{ère} partie). *L'Actualité Chimique*, décembre 1974, p. 8-15.
- [7] DalPont, J.P.; Debacq, M. (2020) Les Industries de Procédés (Tome 2 Management industriel et révolution numérique). ISTE Editions, 2020. ISBN 978-1-7840-5659-9, p. 128-129.
- [8] Villermaux, J. (1993). Le génie des procédés une science clé pour l'ingénieur. In Storck, A. et Grevillot G. (dir.), *Génie des procédés*. Paris : Tech et Doc, p. 1-21.
- [9] Rode, S. (2019) Opérations polyphasiques en génie des procédés. Editions Ellipses, Collection Formations & Techniques. ISBN 9782340-033047, 721 p.
- [10] Foo, D.C.Y.; Chong, S. (2017) Effective Teaching for Process Simulation. *ICHEME Education – Special Interest Group Newsletter*, 62, p. 4.
- [11] Le Goff, P. ; Villermaux, J. (1978) Quelles recherches fondamentales en Génie Chimique. *L'Actualité Chimique*, janvier 1978, p. 24-29.
- [12] Danckwerts, P.V. (1953) Continuous flow systems. Distribution of residence times. *Chem. Eng. Sci.*, 2, p. 1.
- [13] Houzelot, J.L. (2013) Distribution des temps de séjour et efficacité des réacteurs chimiques. *Techniques de l'Ingénieur*, J 4 014, 14 p.
- [14] Schaer, E.; André, J.C. (2019) Un renouveau du génie des procédés (Tome 2 Recherche). ISTE Editions, 2019. ISBN 978-1-78405-641-4, 331 p.
- [15] Sardin, M. (2013) L'usine du futur : vers un génie des procédés durables. Ch. 18 de la sixième partie du livre « Le développement durable à découvrir ». CNRS Editions. ISBN : 978-2-271078-96-4, p. 306.
- [16] SFGP (2017) Le Livre Blanc du Génie des Procédés en France – Quelles réponses du Génie des Procédés pour un renouveau industriel ? Société Française de Génie des Procédés. ISBN 978-2-910239-86-2, 181 p.
- [17] Haigneré, C. (2010) Plaidoyer pour réconcilier les sciences et la culture. Editions Le Pommier et Universcience Editions. ISBN 978-2-7465-0520-9, 286 p.
- [18] Laplace, P. S. (1825) Essai philosophique sur les probabilités. 5^{ème} Edition, 275 p.

- [19] Box, G. E. P.; Draper, N. R. (1987) Empirical Model-Building and Response Surfaces. Wiley Series in Probability and Statistics, Wiley Editions. ISBN 978-0-47181-033-9, 669 p.
- [20] Lee, E. A. (2016) Resurrecting Laplace's Demon: The Case for Deterministic Models. Workshop on Modeling in Software Engineering (MiSE) *Part of the International Conference on Software Engineering (ICSE)* May 16-17, 2016, Austin, TX.
- [21] Minsky, M. (1965) Matter, Minds, and Models. *International Federation of Information Processing Congress*, vol. 1, p. 45-49.
- [22] Marquardt, W. (1995) Towards a Process Modeling Methodology. In: R. Berber: Methods of Model-Based Control, NATO-ASI Ser. E, *Applied Sciences*, vol. 293, p. 3-41, Kluwer Academic Pub., Dordrecht.
- [23] Prigogine, I.; Defay, R. (1954) Chemical Thermodynamics, Editions Longmans Green, London. ISBN 978-0582462830, 576 p.
- [24] Barkley, R. W.; Motard, R. L. (1972) Decomposition of Nets, *Chem. Eng. J.*, 3, p. 265-275.
- [25] Sargent, R. W. H. (1981) A review of methods for solving nonlinear algebraic equations. Foundations of Computer Aided Chemical Process Design, R.S H. Mah and W.D. Seider Ed., Engineering Foundations, New York, 1, p. 27-76.
- [26] Dennis, J. E.; More, J. J. (1977) Quasi-Newton methods, motivation and theory. *SIAM Review*, 19, 1, p. 46-89.
- [27] Broyden, G.C. (1969) A new method of solving nonlinear simultaneous equations. *Comp. J.*, 12, p. 94-99.
- [28] Backx, T.; Bosgra, O.; Marquardt, W. (2006) Industrial Challenges in Modeling of Processes and Model Reduction. *International Symposium on Advanced Control of Chemical Processes* Gramado, Brazil. April 2-5, 2006.
- [29] Schack, D.; Sundmacher, K. (2019) Optimal Process Design for a Sustainable Methanol Production Using Renewable Energies by Applying the FluxMax Approach. 12th European Congress of Chemical Engineering, Florence 15-19 September 2019.
- [30] Van der Waals, J. D. (1873) On the continuity of the gaseous and liquid states. Ph.D. Dissertation. Leiden University, Nederland.
- [31] Benedict, M.; Webb, G. B.; Rubin, L. C. (1940) An empirical equation for thermodynamic properties of light hydrocarbons and their mixtures. *J. Chem. Phys.*, 8, p. 334-345.
- [32] Starling K. E. (1971) Thermo Data Refined for LPG, Part 1 : Equation of state and computer prediction. *Hydro. Process.*, p. 101-104.
- [33] Lee, B. I.; Kesler, M. G. (1975) A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding data. *AIChE J.*, 21, 3, p. 510-527.
- [34] Plöcker, U.; Knapp, H.; Prausnitz, J. (1978) Calculation of high pressure vapor-liquid equilibria from a corresponding-states correlation with emphasis on asymmetric mixtures. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 17, 3, p. 324-332.
- [35] Bender, E. (1973) The calculation of Phase Equilibria from a Thermal Equation of State (Engl. Transl.), PhD Dissertation. Ruhr University Bochum, 250 p.

- [36] Jacobsen, R. T.; Stewart, R. B. (1973) Thermodynamic Properties of Nitrogen Including Liquid and Vapor Phases from 63K to 2000K with Pressures to 10,000 Bar. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2, p. 757-922.
- [37] Huang, S. H.; Radosz, M. (1990) Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, p. 2284-2289.
- [38] Redlich, O.; Kwong, J. N. S. (1949) On the thermodynamics of solutions; an equation of state; fugacity of gaseous solutions. *Chem. Rev.*, 44, 1, p. 233-244.
- [39] Soave, G. (1972) Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.*, 27, p. 1197-1203.
- [40] Peng, D.Y.; Robinson, D.B. (1976) A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15, p. 59-64.
- [41] Peng, D.Y.; Robinson, D.B. (1978) The characterization of the heptanes and heavier fractions for the GPA Peng-Robinson programs. Gas Processors Association, Research Report RR-28, 1978.
- [42] Schmidt, G.; Wenzel, H. (1980) A modified van der Waals type equation of state, *Chem. Eng. Sci.*, 35, 7, p. 1503-1512.
- [43] Patel, N.C.; Teja, A.S. (1982) A New Cubic Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures. *Chem. Eng. Sci.*, 37, 3, p. 463-73.
- [44] Heyen, G. (1983) A Cubic Equation of State With Extended Range of Application. Chemical Engineering Thermodynamics, S.A. Newman ed., Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, p. 175-85.
- [45] Stryjek, R.; Vera, J.H. (1986) An Improved Peng-Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures. *Can. J. Chem. Eng.*, 64, 4, p. 323-333.
- [46] Valderrama, J. O.; De La Fuente, H.; Ibrahim, A.A. (1994) Generalization of a polar-fluid Soave-Redlich-Kwong equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 93, 11, p. 377-383.
- [47] Boston, J. F.; Mathias, P. M. (1980) Phase Equilibria in a Third-Generation Process Simulator. *Proceedings of the 2nd International Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Process Industries*, West Berlin (17-21 March 1980), p. 823-849.
- [48] Twu, C. H.; Bluck, D.; Cunningham, J. R.; Coon, J. E. (1991) A cubic equation of state with a new alpha function and a new mixing rule. *Fluid Phase Equilibria*, 69, p. 33-50.
- [49] Le Guennec, Y.; Privat, R.; Jaubert, J. N. (2016) Development of the translated-consistent tc-PR and tc-RK cubic equations of state for a safe and accurate prediction of volumetric, energetic and saturation properties of pure compounds in the sub and super-critical domains. *Fluid Phase Equilibria*, 429, p. 301-312.
- [50] Carnahan, N.F.; Starling, K.E. (1969) Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres. *J. Chem. Phys.*, 51, p. 635-636.
- [51] van Konynenburg, P. H.; Scott, R. L. (1980) Critical Lines and Phase Equilibria in Binary Van Der Waals Mixtures. *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, 1442, 298, p. 495-540.
- [52] Pénélox, A.; Rauzy, E.; Froze, R. (1982) A Consistent Correction for Redlich-Kwong-Soave Volumes. *Fluid Phase Equilibria*, 8, p. 7-23.

- [53] Jaubert, J.N.; Privat, R.; Le Guennec, Y.; Coniglio, L. (2016) Note on the Properties altered by Application of a Péneloux type Volume Translation to an Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*, 419, p. 88-95.
- [54] Privat, R.; Jaubert, J.N.; Le Guennec, Y. (2016) Incorporation of a Volume Translation in an Equation of State for Fluid Mixtures: Which Combining Rule? Which Effect on Properties of Mixing? *Fluid Phase Equilibria*, 427, p. 414-420.
- [55] Ungerer, P.; Batut, C. (1997) Prédiction des propriétés volumétriques des hydrocarbures par une translation de volume améliorée. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 52, 6, p. 609-623.
- [56] Frey, K. (2010) Improving Thermodynamic Property Estimation through Volume Translation. PhD Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, 209 p.
- [57] Stryjek, R.; Vera, J.H. (1986) An Improved Peng-Robinson Equation of State with New Mixing Rules for Strongly Non-Ideal Mixtures. *Can. J. Chem. Eng.*, 64, 4, p. 334-340.
- [58] Panagiotopoulos, A. Z.; Reid, R. C. (1986) New Mixing Rule for Cubic Equations of State for Highly Polar, Asymmetric Systems. *ACS Symposium Series*, 300, p. 571-580.
- [59] Huron, M. J.; Vidal, J. (1979) New Mixing Rules in Simple Equation of State for Representing Vapour-Liquid Equilibria of Strongly Nonideal Mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 3, p. 255-271.
- [60] Møllerup, J. (1986) A Note on the Derivation of Mixing Rules from Excess Gibbs Energy Models. *Fluid Phase Equilibria*, 25, p. 323-327.
- [61] Michelsen, M. L. (1990) A Modified Huron-Vidal Mixing Rule for Cubic Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*, 60, p. 213-219.
- [62] Michelsen, M. L.; Heidemann, R. A. (1996) Some Properties of Equation of State Mixing Rules Derived from Excess Gibbs Energy Expressions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, p. 278-285.
- [63] Wong, S. S. H.; Sandler, S. I. (1992) A Theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equations of State. *AIChE J.*, 38, p. 671-680.
- [64] Holderbaum, T.; Gmehling, J. (1991) PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC. *Fluid Phase Equilibria*, 70, p. 251-265.
- [65] Jaubert, J.N.; Mutelet, F. (2004) VLE predictions with the Peng-Robinson equation of state and temperature dependant K_i calculated through a group contribution method. *Fluid Phase Equilibria*, 224, p. 285-304.
- [66] Van Ness, H. C.; Byer, S. M.; Gibbs, R. E. (1973) Vapor-Liquid equilibrium: Part I. An appraisal of data reduction methods. *AIChE Journal*, 19, 2, p.238-244.
- [67] Fredenslund, A.; Grauso, L. (1977) Measurement and Correlation of High-pressure Vapor-Liquid Equilibrium Data. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 81, 10, p. 1088-1093.
- [68] Kuehn, D.R.; Davidson, H. (1961) Computer Control: Mathematics of control. *Chem. Eng. Progress*, 57, p. 44-47.
- [69] EUROLAB (2006) Technical Report 1/2006, Guide to the Evaluation of Measurement Uncertainty for Quantitative Test Results, 50 p.

- [70] Vaclavek, V. (1969) Studies on System Engineering: Optimal choice of the balance measurements in complicated chemical engineering systems. *Chem. Eng. Sci.*, 24, p. 947-955.
- [71] Joris, P.; Kalitventzeff, B. (1987) Process measurements analysis and validation, Proceedings CEF'87- Use of Computers in Chemical Engineering, Italy, p. 41-46.
- [72] Crowe, C. M. (1989) Observability and redundancy of process data for steady state reconciliation. *Chem. Eng. Sci.* 44, 2909-2917.
- [73] Veverka, V. V.; Madron, F. (1996) Material and energy balancing in the process industries. From microscopic balances to large plants, Computer-Aided Chemical Engineering, Elsevier Science.
- [74] Romagnoli, J. A.; Sanchez, M. C. (2000) Data Processing and Reconciliation for chemical Process Operations, Academic Press. ISBN 978-0-080-53027-7, 270 p.
- [75] Lagrange, J. L. (1800 ?) Œuvres de Lagrange, Tome 11 / publiées par M. J. A. Serret [et G. Darboux], p. 77.
- [76] Chen, H. S.; Stadtherr, M. A. (1981) A modification of Powell's dogleg method for solving systems of nonlinear equations. *Comput. Chem. Eng.*, 5, p. 143-150.
- [77] Albuquerque J.; Gopal, V.; Staus, G.; Biegler, L. T. ; Ydstie, B.E (1999) Interior point SQP strategies for large-scale, structured process optimization problems. *Computers & Chemical Engineering*, 23, p. 543-554.
- [78] Kyriakopoulou D.J. ; Kalitventzeff, B. (1997) Reduced Hessian Interior Point SQP for large-scale process optimization, *First European Congress on Chemical Engineering*, Florence, May 4-7, 1997.
- [79] Mizuno, S.; Todd, M. J.; Ye, Y. (1993) On adaptive-step primal-dual interior-point algorithms for linear programming. *Mathematics of Operations Research*, Vol. 18, p. 964-981.
- [80] Heyen, G.; Maréchal, E.; Kalitventzeff, B. (1996) Sensitivity calculations and variance analysis in plant measurement reconciliation. *Comput. Chem. Eng.*, 20, p. 539-544.
- [81] Narasimhan, S.; Jordache, C. (2000) Data Reconciliation and Gross Error Detection, an intelligent use of Process Data, Gulf Publishing Company. ISBN 978-0-884-15255-2, 350 p.
- [82] Gerken, C. (2009) Optimal synthesis of sensor networks. Thèse de doctorat, Laboratoire d'Analyse et de Synthèse des Systèmes Chimiques, Université de Liège, 191 p.
- [83] Ullrich, C. (2010) Application de la validation de données dynamiques au suivi de performance d'un procédé. Thèse de doctorat, Laboratoire d'Analyse et de Synthèse des Systèmes Chimiques, Université de Liège, 185 p.
- [84] Arpentinier, P.; Cavani, F.; Trifiro, F. (2001) The Technology of Catalytic Oxidations. Mars 2001, Vol. 2. Editions Technip. ISBN 978-2-710-80777-3, 480 p.
- [85] Arpentinier, P. (2010) L'inflammabilité des mélanges gazeux dans les conditions industrielles. Thèse. MINES ParisTech Centre Energétique et Procédé. 327 p.
- [86] Spalding, D. B. (1957) A Theory of Inflammability Limits and Flame-Quenching. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences*, A240, p. 83-100.
- [87] Lewis, B.; Von Elbe, G. (1949) Theory of Ignition, Quenching and Stabilization of Flames of Non-Turbulent Gas Mixtures. *Proceedings of the Combustion Institute*, 3, 1, p. 68-79.

- [88] Friedman, R. (1949) The Quenching of Laminar Oxyhydrogen Flames by Solid Surfaces. *Proceedings of the Combustion Institute*, 3, 1, p. 110-120.
- [89] Hertzberg, M. (1980) The Theory of Flammability Limits. Conductive-Convective Wall Losses and Thermal Quenching. US Bureau of Mines. Report of Investigations 8469, 25 p.
- [90] Emeleus, H. J. (1929) The light Emission from the phosphorescent Flames of Ether, Acetaldehyde, Propaldehyde, and Hexane. *J. Chem. Soc.*, 229, p. 1733-1739.
- [91] Davy, H. (1816) On the Fire-damp of Coal Mines, and on Methods of Lighting the Mines so as to Prevent its Explosion. *Trans. Roy. Soc.*, 108 p. 1-22.
- [92] Leprince-Ringuet, F. (1914) Sur les limites d'inflammabilité du grisou. *Compte rendu de l'Académie des Sciences*, 158, p. 1793-1999.
- [93] ASTM Standard E 681-01 (2009) Standard Test Method for Concentration Limits of Flammability of Chemicals (Vapors and Gases). American Society for Testing and Materials.
- [94] ASTM Standard E 918-83 (1999) Standard Practice for Determining Limits of Flammability of Chemicals at Elevated Temperature and Pressure. American Society for Testing and Materials.
- [95] DIN 51649 (2001) Teil 1, Bestimmung der Explosionsgrenzen von Gasen und Gasgemischen.
- [96] EN 1839 (2017) Determination of the explosion limits and the limiting oxygen concentration (LOC) for flammable gases and vapours.
- [97] Furno, A. L.; Cook, E. B.; Kuchta, J. M.; Burgess, D. S. (1971) Some Observations on Near-Limit Flames. *Thirteenth Symposium (International) on Combustion*. The Combustion Institute, Pittsburgh, p. 593-599.
- [98] Van Tiggelen, A. (1968) Oxydations et combustions. Editions Technip, Paris, p. 500- 523.
- [99] Le Chatelier, H. (1891) Estimation of Firedamp by Flammability Limits. *Ann. Mines*, 19, p. 338-395.
- [100] Coward, H. F., Carpenter, C. W., Payman, W. (1919) The dilution limits of inflammability of gaseous mixtures. Part III. The lower limits of some mixed inflammable gases with air. Part IV. The upper limits of some gases, singly and mixed, in air. *J. Chem. Soc., Trans.*, 115, p. 27-36.
- [101] Coffee, R. D. (1980) Cool flames and Autoignitions: Two oxidation processes. *Loss Prev. AIChE Tech. Manual*, 13, p. 74-82.
- [102] D'Onofrio, E. J. (1980) Cool flame and Autoignition in glycols. *Loss Prev. AIChE Tech. Manual*, 13, p. 89-97.
- [103] Semenov, N. N. (1958) Some Problems in Chemical Kinetics and Reactivity. Princeton Univ. Press, Vol. 2, Chapter VII. ISBN: 978-0-69162-880-6, 254 p.
- [104] Frank-Kamenetskii, D. A. (1939) Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics. *Zhur. Fiz. Khim.*, 19, p. 738.

- [105] Pekalski, A. A. (2004) Theoretical and experimental study on explosion safety of hydrocarbons oxidation at elevated conditions. PhD Thesis, Delft University of Technology, 350 p.
- [106] Pekalski, A. A., Pasman, H. J. (2007) Challenge in Defining the Flammability Limits at Elevated Conditions: Difference between the Upper Explosion Limit and the Lower Cool Flame Limit. *ICHEME Symposium Series*, 153, p. 1-7.
- [107] Mill, J. S. (1865) *Système de logique déductive et inductive. Exposé des principes de la preuve et des méthodes de recherche scientifique*. Traduction française réalisée par Louis Peisse à partir de la 6^{ème} édition anglaise de 1865. Librairie philosophique de Ladrangé (Paris), 561 p.
- [108] Bachelet, R. (2004) *Cours de recueil, traitement et d'analyse des données*. Ecole Centrale de Lille.
- [109] Popper, K. R. (1963) *Conjectures and Refutations: The Growth of Scientific Knowledge*. Routledge and Kegan Paul, New York, USA. ISBN 978-0-203-53807-4, 581 p.
- [110] Bachelard, G (1934) *Le Nouvel Esprit Scientifique*. Editions F. Alcan, Presses Universitaires de France. ISBN 978-2-130-57655-6, 183 p.
- [111] Kuhn, T. (1972) *La Structure des Révolutions Scientifiques*. Editions Flammarion. Traducteur : Laure Meyer. ISBN 978-2-080-81115-8, 284 p.
- [112] Comte, A. (1936) *Cours de philosophie positive (1830-1842)*, 1^{ère} et 2^{ème} leçon. Paris : Librairie Larousse, janvier 1936, 107 p.
- [113] Loncin, M. (1976) *Génie industriel alimentaire: aspects fondamentaux*. Editions Masson. ISBN 978-2-225-45364-9, 286 p.
- [114] Serres, M. (2019) *Morales espiègles*. Editions Le Pommier-Humensis, Paris. ISBN 978-2-7465-1883-4, 92 p.

13 Annexes

Lettre de Jean-Noël Jaubert, Professeur des Universités, parrain de l'HDR



ENSIC

École Nationale Supérieure des Industries Chimiques
Université de Lorraine
Laboratoire Réactions et Génie des Procédés
1, Rue Grandville – B.P. 20451 – 54.001 Nancy Cedex 9 – FRANCE
Tél. : (+33) 3.72.74.37.70. Fax : (+33) 3.72.74.37.76.
Téléphone portable : 06.07.47.60.28
Courriel : jean-noel.jaubert@univ-lorraine.fr

Jean-Noël JAUBERT
Professeur des universités
Responsable de l'équipe Thermodynamique et Energie du LRGP

Nancy, le 24 octobre 2019.

Monsieur le Président de l'université de Lorraine,

Monsieur Philippe ARPENTINIER m'a sollicité pour être le *parrain scientifique* de son habilitation à diriger des recherches. Je ne peux que me réjouir de cette décision car depuis plusieurs années, je suis avec beaucoup d'attention et d'intérêt ses travaux scientifiques.

D'un point de vue chronologique, après avoir obtenu successivement un diplôme d'ingénieur de l'ENSIC et un diplôme d'ingénieur de l'ENSPM, Philippe ARPENTINIER est embauché au sein d'Air Liquide R&D. Il rejoint alors le groupe *application des gaz en chimie* puis le groupe *modélisation* où il participe au développement de modèles de simulation de réacteurs catalytiques et de systèmes membranaires. Il est alors nommé ingénieur-expert en 2000 et devient responsable des activités d'Air Liquide liées à la thermodynamique. En 2010, il prépare et obtient un doctorat en génie des procédés de l'Ecole des Mines de Paris sur le thème : « Inflammabilité des mélanges gazeux, aspects théoriques et application aux conditions industrielles ».

Ce nouveau diplôme lui permet d'être nommé à la Direction Scientifique R&D d'Air Liquide en tant que responsable des activités R&D liées à la thermodynamique.

Durant ces 30 dernières années consacrées à la recherche, Philippe ARPENTINIER a activement participé à l'encadrement de 8 thèses de doctorat, a formé plus de 30 stagiaires, a codirigé un post-doctorant et plusieurs apprentis de l'IFP School. L'importance de ses travaux est attestée par la participation à une dizaine de jurys de thèse, par la rédaction de 25 publications dans des revues internationales à comité de lecture, par la rédaction de 2 chapitres de livre ainsi que par le dépôt de 13 brevets.

Philippe ARPENTINIER a également été un membre très actif de la SFGP (Société Française de Génie des Procédés) : il est membre du bureau du groupe de travail « thermodynamique » que j'anime depuis 10 ans et je peux affirmer qu'il a toujours été force de proposition. Il est lui-même animateur du GT *Ingénierie Avancée des Procédés*.

Outre les multiples activités de recherche qu'il anime, M. ARPENTINIER a également géré plusieurs activités d'enseignement au sein d'Air Liquide ou auprès d'écoles prestigieuses comme l'IFP Training, l'ENSAT, l'ENSIC, l'ENSIACET ou l'Ecole des Mines de Paris.

En conclusion, Monsieur ARPENTINIER s'est affirmé comme un chercheur débordant d'idées et infatigable et comme un enseignant charismatique. Il ne fait aucun doute pour moi qu'au delà de l'HDR (pour laquelle il a tout mon appui) il pourrait devenir un professeur des universités de grande envergure. Sa culture industrielle et ses connaissances scientifiques seraient 2 atouts majeurs pour l'université qui le recruterait.

Jean-Noël JAUBERT

Lettre de motivation de Philippe Arpentinier



Recherche & Développement
Campus Innovation Paris

1 chemin de la Porte des Loges
BP 126 - Les Loges en Josas
78354 Jouy en Josas cedex
+33 (0)1 39 07 62 62

Les Loges en Josas, le 27 novembre 2019

Topic / Ref. : Candidature HdR Philippe Arpentinier

Madame, Monsieur,

Comme suite à l'envoi de mon dossier, je vous confirme par la présente ma demande d'autorisation d'inscription à l'habilitation à diriger les recherches de l'Université de Lorraine. Même si cette démarche peut paraître singulière étant donnée ma carrière réalisée en recherche et développement d'un grand groupe industriel, elle est motivée par une volonté de l'orienter vers la direction de thèses et l'encadrement de travaux de recherche collectifs mixant équipes académiques et industrielles (laboratoires communs, partenariats) tout en m'appuyant sur les travaux déjà réalisés.

En effet, les activités que j'ai menées pendant plus de trente années m'ont permis d'approfondir mes connaissances en génie des procédés : thermodynamique des équilibres de phases, simulation de procédés, inflammation des mélanges gazeux et réconciliation de données mesurées sur des unités pilotes ou des sites industriels. Au cours de ces années, j'ai eu la chance de travailler sur des sujets toujours passionnants, parfois délicats, et les différents projets auxquels j'ai participé m'ont aidé à satisfaire mon souhait de consolidation de la compréhension des phénomènes physico-chimiques tout en restant en adéquation avec les objectifs industriels de la société qui m'emploie, à savoir avec le souci constant de travailler en étroite coopération avec les utilisateurs finaux des résultats fournis.

Durant ces années, je suis passé progressivement d'activités de développement à des travaux de recherche et cette tendance est une caractéristique emblématique de mon parcours ; elle est notamment mise en évidence par l'obtention d'un doctorat en génie des procédés de l'Ecole des Mines de Paris en 2010 et par le statut de chercheur associé au Centre de Thermodynamique des Procédés de l'Ecole des Mines de Paris depuis 2014.

Le co-encadrement de thésards et d'un post-doctorant au cours des quinze dernières années m'a fait appréhender les aptitudes nécessaires pour diriger les recherches de jeunes chercheurs : un domaine scientifique ou technologique suffisamment étendu permettant de prendre du recul vis-à-vis du sujet étudié, une propension à formaliser un problème, une capacité d'écoute et de reformulation, et surtout de l'humilité.

C'est le désir de transmettre et de partager qui m'a amené à animer, dans un premier temps, des sessions de formation destinées aux techniciens et ingénieurs d'Air Liquide, puis des vacations d'enseignement dans les grandes écoles d'ingénieurs. Ainsi, j'ai pu vérifier empiriquement que l'on découvre mieux encore un sujet quand on est conduit à l'enseigner.

L'Air Liquide - Société anonyme pour l'Etude et l'Exploitation des procédés Georges Claude
Société anonyme au capital de 2 601 601 920,50 € - Siège social : 75 quai d'Orsay - 75321 Paris Cedex 07 - France - RCS PARIS 552 096 281

L'expertise de travaux de recherche, lors de la relecture de publications scientifiques ou dans le cadre de participation à des jurys de thèse, m'a conforté dans l'idée que la validation de travaux de recherche, outre son intérêt fondamental, nécessite rigueur, précision et honnêteté intellectuelle. De même, la confrontation avec ses pairs aussi bien lors de la rédaction d'articles qu'à l'occasion de présentations orales ou de mon implication dans les activités de sociétés savantes comme la SFGP, m'est apparue comme une étape incontournable qui ne peut être qu'enrichissante tant par l'expérience transmise par ces derniers que par la diversité de leurs parcours.

Enfin, cette demande d'autorisation d'inscription à l'habilitation à diriger les recherches me donne également l'opportunité de me projeter dans un programme de recherche présenté dans mon dossier. Ce programme, je souhaite le développer pour chacune des thématiques de génie des procédés que j'ai particulièrement étudiées et qui sont citées en début de cette lettre.

En restant à votre disposition pour tout complément d'information, je vous prie d'agréer, Madame, Monsieur, l'expression de ma considération distinguée.



Philippe Arpentinier

Réponse de l'Université de Lorraine à la demande d'autorisation d'inscription à l'HDR



26/02/2020

Direction de la Recherche et de
la Valorisation

Sous-Direction de l'Administration
de la Recherche

91 avenue de la Libération
BP 50454
54 001 NANCY Cedex

Personne chargée du dossier :
Isabelle MARECHAL
Ligne directe :
03.72.74.04.55
drv-hdr@univ-lorraine.fr

Monsieur ARPENTINIER Philippe
AIR LIQUIDE Paris Innovation Campus
1 Chemin de la Porte des Loges
78354 Jouy en Josas Cedex

Monsieur,

J'ai l'honneur de vous faire connaître que sur avis du Conseil Scientifique réuni le 25 février 2020, je vous accorde l'autorisation de vous inscrire à l'Habilitation à Diriger des Recherches (HDR) en Génie des Procédés et des Produits et des Molécules.

A compter de la date de réception de ce courrier, vous disposez d'un an pour soutenir votre HDR.

Huit semaines au minimum avant la date prévue pour votre soutenance, vous vous voudrez bien :

- Procéder au paiement de votre inscription auprès du service d'inscription administrative voulu (cf. annexe 2 de la procédure HDR jointe à ce courrier envoyé par email).
- Transmettre à l'adresse suivante : drv-hdr@univ-lorraine.fr :
 - Le formulaire de demande de soutenance de l'HDR (joint à ce courrier envoyé par email) dûment complété.
 - Votre manuscrit final.

Je vous prie d'agréer, Monsieur, l'expression de mes salutations distinguées.

Le Président de l'Université de Lorraine,
Pour le Président et par délégation,
Le Vice-Président du Conseil Scientifique

Frédéric VILLIERAS

Réponse de l'Université de Lorraine à la demande d'autorisation de soutenance de l'HDR

Le 16/06/2021



Direction de la Recherche et de
la Valorisation

Sous-Direction de l'Administration
de la Recherche

91 avenue de la Libération
BP 50454
54 001 NANCY Cedex

Personne chargée du dossier :
Isabelle VAILLANT- MARECHAL
Ligne directe :
03 72 74 04 55
drv-hdr@univ-lorraine.fr

Monsieur ARPENTINIER Philippe
AIR LIQUIDE Paris Innovation Campus
1 chemin de la Porte des Loges
78354 Jouy en Josas Cedex

Monsieur,

J'ai l'honneur de vous faire connaître que, sur avis favorable des rapporteurs :
- Madame THOMAS Diane, Université de Mons, Belgique,
- Madame DEBACQ Marie, AgroParisTech, Massy,
- Monsieur GERBAUD Vincent, ENCIASET, Toulouse,
je vous accorde l'autorisation de vous présenter devant le jury chargé de statuer sur la
délivrance du diplôme d'Habilitation à Diriger des Recherches.

Le jury est composé comme suit :

- Les trois rapporteurs précités,
- Monsieur CÉZAC Pierre, Université de Pau,
- Monsieur PRIVAT Romain, Université de Lorraine,
- Monsieur JAUBERT Jean-Noël, Université de Lorraine.

Celui-ci se réunira le **24/06/2021 à 9h30 dans les locaux de**

**Université de Lorraine
ENSIC
Amphithéâtre Donzelot
1, rue Grandville
54000 Nancy**

et en visioconférence avec certains membres du jury.

A cet effet, vous voudrez bien respecter les conditions de déroulement de soutenance
par visioconférence telles qu'indiquées dans la note jointe, en vigueur à l'Université de
Lorraine.

Je vous prie d'agréer, Monsieur, l'expression de mes meilleures salutations.

Le Président, par délégation,
Le Vice-président du Conseil
Scientifique de l'Université de
Lorraine.

M. Frédéric VILLIÉRAS