

Contribution à l'étude et à la commande des colonnes de distillation multiconstituants

Christian Albaret

▶ **To cite this version:**

Christian Albaret. Contribution à l'étude et à la commande des colonnes de distillation multiconstituants. Automatique / Robotique. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1992. Français. NNT : 1992ENMP0307 . pastel-00838235

HAL Id: pastel-00838235
https://pastel.hal.science/pastel-00838235

Submitted on 25 Jun 2013

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.

THÈSE

présentée à

L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES DE PARIS

par

ALBARET Christian

en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE DES MINES DE PARIS

Spécialité

MATHÉMATIQUES ET AUTOMATIQUE

Sujet de la thèse

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE ET À LA COMMANDE DES COLONNES DE DISTILLATION MULTICONSTITUANTS

soutenue le 10 Février 1992 devant le jury composé de

MM.	**Georges BASTIN**	Président et Rapporteur
	Guy BORNARD	Rapporteur
MM.	**Jean-Michel CORON**	Examinateur
	Jean LÉVINE	Examinateur
	Dominique PASCAL	Examinateur
	Pierre ROUCHON	Examinateur

Je remercie Georges Bastin d'avoir accepté de présider le jury. Je lui suis reconnaissant de ses remarques sur la version préliminaire du manuscrit de la thèse. Je remercie Guy Bornard d'avoir accepté d'être rapporteur.

Je remercie Jean-Michel Coron et Pierre Rouchon pour avoir accepté de participer au jury. Jean-Michel Coron m'a donné des conseils pour certains résultats de la thèse. C'est par lui que j'ai connu le centre d'AUTOMATIQUE.

Je remercie Jean Lévine, mon directeur de thèse, qui m'a orienté dans mes travaux. Il m'a toujours réservé un accueil bienveillant et m'a beaucoup conseillé.

Je remercie Henri Renon, qui m'a accueilli dans les installations du centre RÉACTEURS ET PROCESSUS dont il est directeur. Je remercie Alain Gaunand et Jacques Schwartzentruber, du même centre, avec qui j'ai pu discuter de nombreuses questions de génie chimique et de thermodynamique.

Je remercie la société ATOCHEM, qui a financé mon travail, et Dominique Pascal, chef du service Procédés à l'usine de Gonfreville, qui nous a fourni les données d'une colonne de distillation pour servir d'application.

Je suis particulièrement reconnaissant à mes collègues Yann Creff et Pascal Duchêne. Ils ont toujours porté beaucoup d'intérêt à mes recherches et nous avons travaillé ensemble sur de nombreuses questions de mathématiques, de thermodynamique et d'informatique.

Je suis reconnaissant à Annick Le Gallic pour sa disponibilité constante au secrétariat du centre.

Résumé.

Nous présentons dans un premier temps un cadre de construction de modèles de colonne de distillation prenant en compte de manière générale une large classe de modèles thermodynamiques pour un nombre quelconque de constituants et le comportement hydrodynamique des plateaux.

Après un rappel des résultats de la littérature pour les colonnes binaires, nous démontrons un résultat d'existence et d'unicité du point stationnaire d'un modèle de colonne à 'débits molaires constants' à un nombre quelconque de constituants et un résultat d'inversion de l'équilibre thermodynamique. Nous définissons la notion de fonction 'simplexe-relative' pour décrire les propriétés de fonctions d'un simplexe sur lui-même construites à partir des modèles thermodynamiques. Les résultats s'appuient sur la théorie du degré topologique appliquée à ces fonctions.

Nous présentons ensuite une extension de la méthode de réduction de modèle par agrégation et son utilisation pour la commande. Nous testons la commande obtenue en simulation sur un modèle de colonne de distillation industrielle à haute pureté.

Abstract.

Firstly we present a construction framework for models of distillation columns for a wide class of thermodynamical models including an arbitrary number of components and the hydrodynamical behaviour of the plates.

The results of the litterature concerning binary columns are recalled. Then we prove the existence and uniqueness of the steady state of a distillation model with 'constant molal overflow' and the invertibility of the thermodynamical equilibrium. We define the concept of 'simplex-relative' functions to describe the properties of functions from a simplex onto itself as they occur in thermodynamic models. The results are based on the topological degree theory applied to this kind of functions.

We then show an extension of the aggregation technique (model reduction) and its use for control. We test the resulting control law in simulations on a model of an industrial high purity distillation column.

Sommaire

Introduction. **2**

1 La distillation. **4**
1.1 Position du problème. 6

2 Le cas binaire à débits uniformes. **7**
2.1 Un modèle binaire simple. 7
2.2 Propriétés du modèle. 9

3 Les modèles. **12**
3.1 Un modèle complet. 13
3.1.1 Le modèle d'étage. 13
3.1.2 Les ensembles ballon-échangeur. 14
3.1.3 Les bilans. 14
3.1.4 Les notations de thermodynamique. 15
3.1.5 Équations de l'équilibre thermodynamique. 16
3.1.6 Exemple de modèle thermodynamique. 17
3.1.7 L'hydrodynamique. 19
3.1.8 Exemple de modèle hydrodynamique. 20
3.2 L'index du modèle complet. 23
3.3 Identification et calage. 24
3.4 Un modèle en compositions. 25
3.5 Rappel des notations. 27

4 Étude des régimes stationnaires du modèle multiconstituants. **29**
4.1 Position du problème. 30
4.2 Les fonctions entre compositions. 30
4.3 Le point stationnaire. 32
4.4 Jacobiens aux sommets du simplexe. 35
4.5 Avec les volatilités relatives constantes. 35
4.6 L'inversion de l'équilibre thermodynamique. 38

5 La commande par agrégation. **41**
5.1 La commande. 43
5.2 La colonne simulée. 44

5.3 Le bouclage. 45
5.4 Les simulations. 47
5.5 En boucle ouverte. 48
5.6 Fraction-clés dans l'alimentation. 48
5.7 Autres fractions dans l'alimentation. 50
5.8 Débit d'alimentation. 51
5.9 Pression de tête. 52
5.10 Consignes d'impureté. 52
5.11 Paramètres dans le calcul de la commande. 55
5.12 Démarrage. 56
5.13 Conclusion. 59

A Résultats. 65
A.1 Le degré topologique. 65
A.2 L'inversion des fonctions simplexe-relatives. 65
A.3 La forme locale de l'équilibre. 66
A.4 Les mélanges à volatilités relatives constantes. 68
A.5 Les débits uniformes dans une colonne. 71

B Mise en œuvre des simulations. 73
B.1 Les types de simulateurs. 76
B.2 Le logiciel ASPEN. 77
B.3 Le logiciel SPEEDUP. 77
B.4 L'algorithme de Gear. 79

C Ordinateurs et logiciels. 81

Index. 82

Introduction.

La commande des colonnes de distillation a été étudiée depuis longtemps. Les méthodes les plus répandues sont les méthodes statiques et les méthodes linéaires mono- ou multivariables. Le développement de l'automatique non-linéaire a permis de nouvelles approches dans les années 80, avec des méthodes géométriques [26, 39] et des méthodes de rejet de perturbations [1, 4, 20]. Financé par une bourse de ATOCHEM, notre travail fait suite aux résultats établis dans [32, 33] sur la commande des colonnes binaires par rejet de perturbation. Il a été développé au sein d'un groupe de travail constitué initialement en collaboration entre le CENTRE AUTOMATIQUE ET SYSTÈMES et le CENTRE RÉACTEURS ET PROCESSUS.

Nous étudions la commande de la composition des produits des grandes colonnes, qui séparent à haute pureté des constituants de volatilités proches. Nous donnons un cadre général de construction des modèles reproduisant raisonnablement la dynamique des compositions. Nous étudions ensuite le point stationnaire des modèles de colonne et l'équilibre thermodynamique liquide-vapeur, puis présentons la réduction de modèle par agrégation et la commande sur le modèle réduit. Enfin, nous présentons des simulations du bouclage de la commande du modèle réduit appliqué au modèle général, qui montrent les possibilités de ce type de commande.

Au chapitre 1, nous rappelons le principe de fonctionnement et la commande des colonnes de distillation.

Au chapitre 2, nous rappelons les démonstrations des principaux résultats sur les modèles de colonnes binaires.

Au chapitre 3, nous présentons le cadre général de construction d'un modèle dynamique simple, avec un nombre quelconque de constituants, précis quant aux compositions et valable sur un large domaine. Nous examinons le problème d'index, dû au mélange d'équations différentielles en temps et d'équations algébriques. Nous discutons la forme générale de l'équilibre thermodynamique et des fonctions d'hydrodynamique. Nous construisons aussi un modèle plus simple qui ne contient que les fonctions thermodynamiques, que nous étudions au chapitre 4. Nous rappelons également les définitions de thermodynamique qui servent au chapitre 4.

Au chapitre 4, nous étudions un modèle simple de colonne à plus de deux constituants. Nous montrons un résultat sur le point stationnaire de la colonne et un résultat sur l'inversion de l'équilibre thermodynamique qui s'appliquent aux mélanges d'hydrocarbures.

Au chapitre 5, nous présentons l'agrégation sur le modèle. Nous rappelons une démonstration de la commande d'un modèle de colonne agrégé. Nous appliquons la commande obtenue avec un modèle agrégé au modèle d'une colonne industrielle, dont

servent seulement des mesures qui sont disponibles sur la colonne réelle. Nous montrons des simulations où sont testés le rejet de perturbation de variations de composition de l'alimentation et l'influence d'autres perturbations, ainsi que le suivi de trajectoire dans un changement de consigne. Les performances dépassent ce qui est possible avec les bouclages courants sur les grandes colonnes industrielles: en particulier, la commande est possible simultanément sur les compositions des deux soutirages, elle n'est pas limitée par un domaine voisin d'un point de linéarisation et elle supporte des retards de mesure importants. Elle est également légèrement plus rapide pour stabiliser la colonne après une mise en marche.

Nous résumons la définition du degré topologique à l'annexe A et montrons une propriété d'inversion des fonctions simplexe-relatives. Nous reprenons les démonstrations sur la forme locale de l'équilibre liquide-vapeur dans le cas à enthalpies de vaporisation égales et dans le cas à volatilités relatives constantes. Nous apportons une précision à l'hypothèse des débits uniformes (des 'débits molaires constants').

A l'annexe B, nous détaillons la mise en œuvre des simulations sur ordinateur. Nous rappelons l'architecture des simulateurs, et présentons le simulateur statique et le simulateur dynamique utilisés. Nous donnons la liste des ordinateurs et des logiciels utilisés à l'annexe C.

Chapitre 1

La distillation.

Parmi les nombreux ouvrages traitant de la distillation, nous nous sommes appuyés principalement sur [24, 25, 49, 52, 54]. Nous résumons ici les points intervenant dans la suite de la thèse.

La distillation liquide-vapeur est la séparation d'un mélange en **produits** contenant certains des constituants presque purs, par une succession de contacts entre du liquide et de la vapeur. On l'opère avec des colonnes, où circulent du liquide et de la vapeur à **contre-courant**. L'intérieur est aménagé avec des plateaux ou avec un garnissage de telle sorte qu'il y ait partout un contact entre du liquide et de la vapeur. Selon la température et la pression qui règnent, certains constituants, les **légers**, ont tendance à se concentrer plutôt dans la vapeur et à être entraînés vers le haut, et les autres, les **lourds**, à se concentrer plutôt dans le liquide et à être entraînés vers le bas.

Les colonnes de distillation à grand débit sont alimentées en continu: le mélange à distiller est introduit par l'**alimentation**, les produits séparés sont extraits aux **soutirages**. L'alimentation et les soutirages délimitent des **sections** dans la colonne. La section au-dessus de l'alimentation est la **rectification**, celle en-dessous l'**épuisement**. La figure 1.1 présente les notations.

L'alimentation se sépare en produits de volatilité différente grâce au **recyclage**: le **reflux**, le débit liquide alimentant la tête, est une partie de la vapeur soutirée en tête et condensée dans le **condenseur**, et le débit **de rebouillage**, le débit de vapeur alimentant le fond, est une partie du liquide soutiré au fond et vaporisé dans le **rebouilleur**. Nous désignons dans la suite les deux débits de reflux et de rebouillage par le terme débits **de recyclage**.

Expérimentalement, une colonne rejoint toujours le même état quand la pression de tête, l'alimentation et les débits de recyclage sont constants — même si elle part de très loin de cet état, par exemple à une mise en marche.

Une unité de distillation est formée d'une cascade de colonnes qui séparent chacune leur alimentation en deux ou plusieurs produits, qui servent d'alimentation à d'autres en aval. Ceci fait que les points de fonctionnement de toutes les colonnes changent quand change la composition du pétrole brut en alimentation de l'unité de distillation.

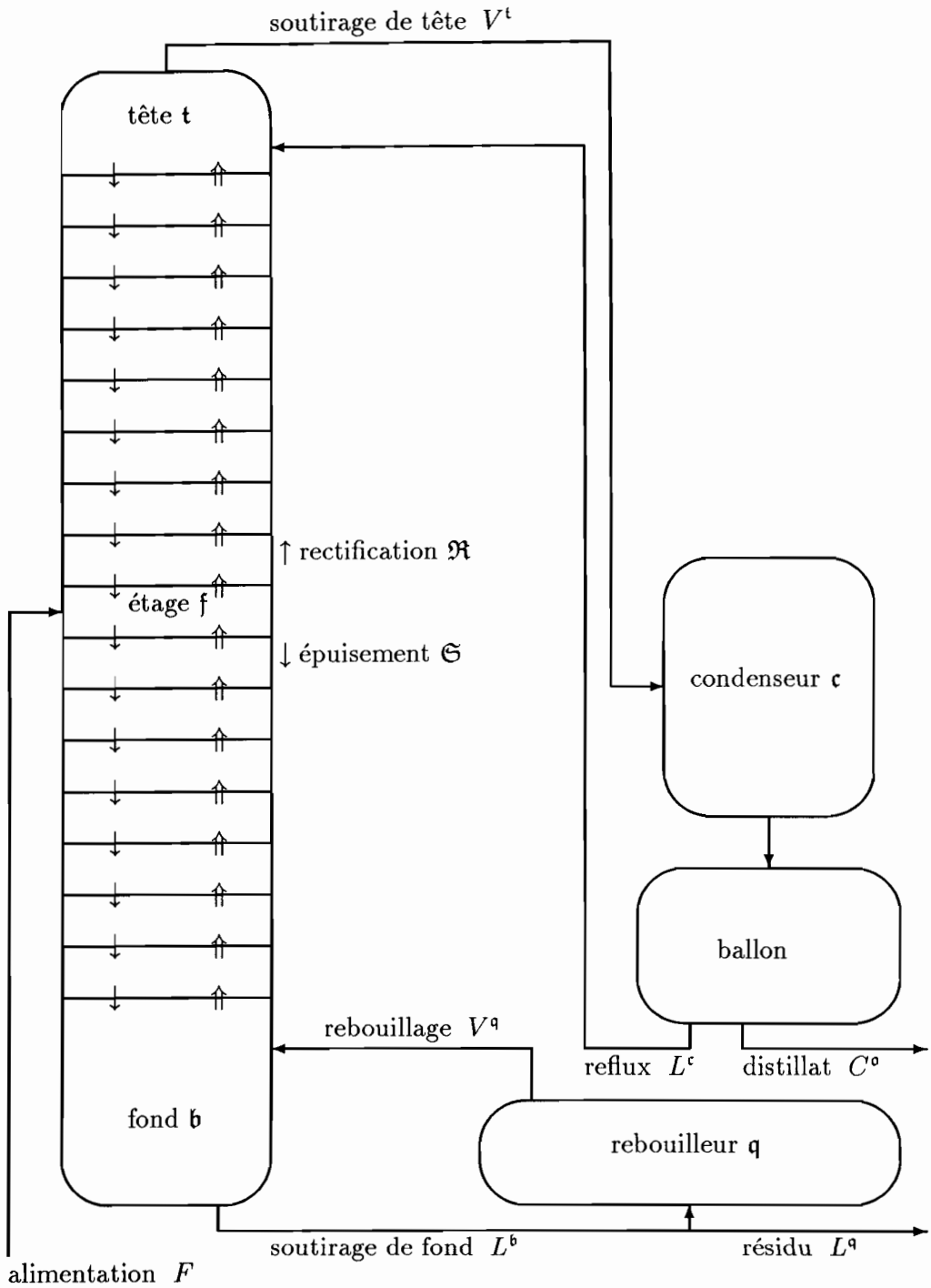


Figure 1.1: Schéma d'un modèle de colonne de distillation typique, avec des étages idéaux. Les notations sont principalement celles en usage en anglais: L pour débit *liquide*, V pour débit *vapeur*, F et l'exposant $\mathfrak{f}$ pour *alimentation (feed)*, les exposants $\mathfrak{b}$ pour *fond (bottom)* et $\mathfrak{t}$ pour *tête (top)*, C et l'exposant $\mathfrak{c}$ pour *condenseur* (et le ballon de reflux), et l'exposant $\mathfrak{q}$ pour *rebouilleur*; $L^{\mathfrak{c}}$ et $V^{\mathfrak{q}}$ sont les débits de recyclage, $C^{\mathfrak{o}}$ et $L^{\mathfrak{q}}$ sont les débits de soutirage des ballons. La rectification est notée $\mathfrak{R}$, l'épuisement $\mathfrak{S}$ (*stripping*).

1.1 Position du problème.

Sur une colonne de distillation à haute pureté typique, on commande les compositions des soutirages L^q et C^o avec les deux débits de recyclage $\bar{L}^c$ et $\bar{V}^q$ La pression dans la colonne ou les températures des débits de recyclage sont maintenues à des valeurs fixées.

L'alimentation arrive du soutirage d'une colonne en amont, et est considérée comme une perturbation. Le débit complet de l'alimentation $\bar{F}$ et sa température sont mesurés, mais pas sa composition. On mesure les compositions aux soutirages et les températures à quelques endroits dans la colonne.

On cherche à maintenir les produits à la pureté prévue par les calculs. Le bouclage doit maintenir certaines spécifications sur les compositions des soutirages en rejetant les perturbations de l'alimentation. Les méthodes courantes sont des méthodes linéaires monovariables, qui ne permettent souvent que de réguler la composition à l'un des soutirages sur les grandes colonnes. La commande est généralement synthétisée à partir d'un modèle boîte noire de dimension faible (souvent 2), qui peut inclure des retards purs. Il existe des méthodes linéaires multivariables de rejet de perturbations sur un modèle linéarisé tangent. [53] Ces modèles calculés autour d'un régime de fonctionnement deviennent faux et la loi de commande peut diverger lorsque la composition d'alimentation ou les consignes changent beaucoup.

Des résultats d'automatique non-linéaire ont été développées par dans le cas des colonnes binaires, dont le mélange ne contient que deux constituants, ce qui est le cas le plus simple. [20, 32] Les deux spécifications sont la fraction du constituant lourd dans le soutirage de tête et celle du constituant léger dans le soutirage du fond.

S'il y a plus de deux constituants à prendre en compte, on les classe selon les soutirages où il apparaissent. Les constituants **très légers** sont ceux qui n'apparaissent qu'en rectification: leur fraction décroît rapidement vers le fond et est négligeable près du fond, ce qui fait qu'ils sont entièrement soutirés en tête. Symétriquement, les constituants **très lourds** sont ceux qui n'apparaissent qu'en épuisement et sont entièrement soutirés en fond. Les **constituant-clés** sont les constituants qui apparaissent en quantité notable en tête et en fond.

Une colonne **pseudo-binaire** est une colonne avec plus de deux constituants dont seulement deux constituant-clés. On commande une colonne pseudo-binaire comme une colonne binaire si les fractions des très légers et des très lourds restent sous le seuil accepté dans les produits. Les colonnes sur lesquelles on commande plus que deux spécifications sur les produits ont plus de deux soutirages.

Chapitre 2

Le cas binaire à débits uniformes.

Le cas de la colonne binaire à débits uniformes est simple et permet de démontrer l'unicité, la stabilité du point stationnaire de la colonne et la stabilité de la commande sur le modèle agrégé. Les simulations sur des modèles de colonnes d'hydrocarbures à plus de deux constituants montrent les mêmes propriétés. [11, 46] Certains résultats ont été démontrés pour les colonnes pseudo-binaires. [11, 12] Nous rappelons ici quelques démonstrations importantes.

2.1 Un modèle binaire simple.

Nous examinons la structure d'un modèle de colonne sur un petit modèle binaire, avec une cascade de 5 étages numérotés de 1 pour la tête à 5 pour le fond. Le condenseur porte le numéro 0 et le rebouilleur le numéro 6. La colonne est alimentée en phase liquide à l'étage 3.

La rétention (resp. le débit) **partielle** d'un constituant est la quantité du constituant dans le mélange de la rétention (resp. du débit). Nous appelons rétention (resp. débit) **complète** la somme des rétentions (resp. des débits) partielles des deux constituants.

La **fraction** d'un constituant dans une rétention (resp. dans un débit) est la rétention partielle (resp. le débit partiel) du constituant divisée par la rétention complète (resp. le débit complet). Elle varie dans l'intervalle $[0, 1]$

Dans notre modèle simple, les débits complets liquide $\bar{L}$ et $\bar{V}$ sont **uniformes** à l'intérieur de chaque section, c'est-à-dire égaux sur tous les étages d'une section. Les rétentions liquide $\bar{N}$ dans les étages sont constantes et uniformes. Les rétentions liquide dans le ballon du condenseur et dans l'étage de fond, qui sert de ballon au rebouilleur, sont régulées parfaitement par les soutirages respectifs. La pression est régulée parfaitement par la puissance de condensation et elle est la même sur tous les étages.

Les fractions dans un débit sont les mêmes que dans la phase qu'il quitte. Nous notons $\mathbf{x}^p$ et $\mathbf{y}^p$ les fractions du constituant léger dans le liquide et dans la vapeur à l'étage p, ou dans un échangeur de chaleur, $p = 0..6$ Le condenseur 0 et le rebouilleur 6 ne changent pas la fraction du débit qui les traverse. Nous notons $\mathbf{x}^0$ et $\mathbf{x}^6$ la fraction du constituant léger dans leur rétention.

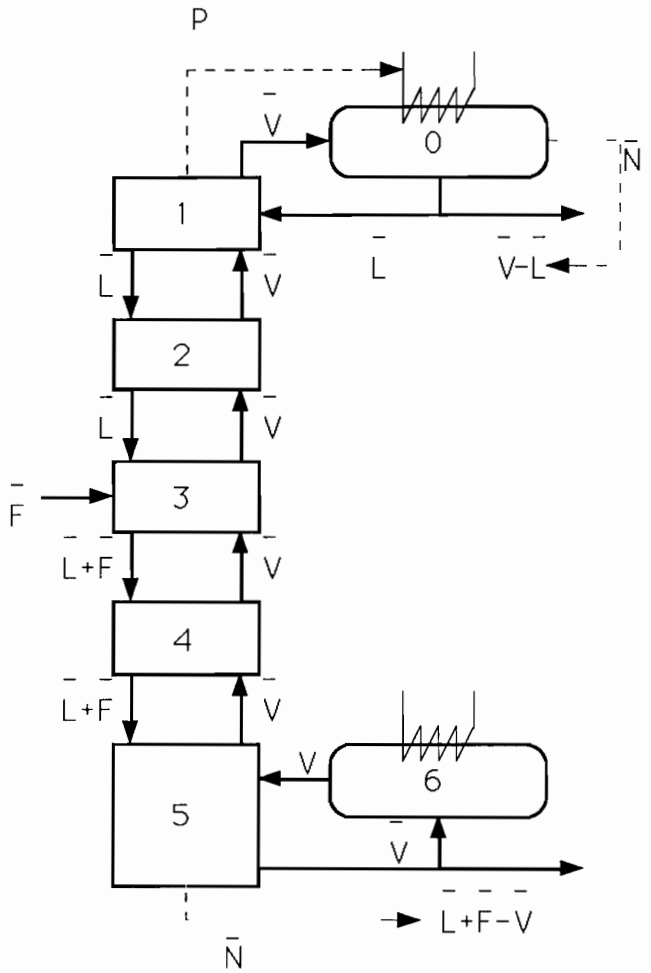


Figure 2.1: Le modèle à 5 étages. Les flèches épaisses sont les débits, celles en pointillés les régulations de base de la colonne.

Les phases liquide et vapeur sont en équilibre thermodynamique dans les étages 1 à 5. La thermodynamique donne un difféomorphisme k dans $[0,1]$, qui dépend de la pression, tel que $\mathbf{y}^p = k(\mathbf{x}^p)$ La fonction k est strictement croissante et vérifie $k(0) = 0$, $k(1) = 1$ Nous nous restreignons au cas où $\mathbf{y} = k(\mathbf{x}) \neq \mathbf{x}$ pour $\mathbf{x} \in]0,1[$, donc $\mathbf{y} = k(\mathbf{x}) > \mathbf{x}$ parce $\mathbf{x}$ est la fraction du constituant léger.

La rétention partielle du constituant léger dans un étage vaut $\bar{N}\mathbf{x}$, la rétention liquide complète multipliée par la fraction du constituant léger. Le débit liquide partiel du constituant léger quittant l'étage vaut $\bar{L}\mathbf{x}$, le débit complet quittant l'étage multiplié par la même fraction. Le débit vapeur du constituant léger quittant l'étage vaut $\bar{V}k(\mathbf{x})$, le débit complet vapeur quittant l'étage multiplié par la fraction du constituant dans la vapeur. Le débit du constituant léger qui arrive par l'alimentation vaut $\bar{F}\mathbf{z}^F$, le débit complet d'alimentation multiplié par la fraction du constituant.

Le débit complet d'alimentation $\bar{F}$ s'ajoute au débit liquide complet dans la colonne. Le débit liquide en-dessous de l'alimentation est $\bar{L} + \bar{F}$ Tous les débits complets sont positifs.

La conservation des deux constituants s'exprime par des bilans sur chaque étage. Nous notons la dérivée par rapport au temps t par un point. Pour l'étage 2 par exemple, les bilans des deux constituants s'écrivent

$$\begin{aligned} \bar{N}\dot{\mathbf{x}}^2 &= \bar{L}\mathbf{x}^1 + \bar{V}k(\mathbf{x}^3) - \bar{L}\mathbf{x}^2 - \bar{V}k(\mathbf{x}^2) \\ \bar{N}(1-\dot{\mathbf{x}}^2) &= \bar{L}(1-\mathbf{x}^1) + \bar{V}(1-k(\mathbf{x}^3)) - \bar{L}(1-\mathbf{x}^2) - \bar{V}(1-k(\mathbf{x}^2)) \end{aligned}$$

La somme des bilans des deux constituants est nulle et nous n'écrivons que les bilans du constituant léger.

Le modèle s'écrit

$$\begin{array}{lcccccccc} \bar{N}^0\dot{\mathbf{x}}^0 & = & & & \bar{V}k(\mathbf{x}^1) & - & \bar{L}\mathbf{x}^0 & - & (\bar{V}-\bar{L})\mathbf{x}^0 \\ \bar{N}\dot{\mathbf{x}}^1 & = & \bar{L}\mathbf{x}^0 & + & \bar{V}k(\mathbf{x}^2) & - & \bar{L}\mathbf{x}^1 & - & \bar{V}k(\mathbf{x}^1) \\ \bar{N}\dot{\mathbf{x}}^2 & = & \bar{L}\mathbf{x}^1 & + & \bar{V}k(\mathbf{x}^3) & - & \bar{L}\mathbf{x}^2 & - & \bar{V}k(\mathbf{x}^2) \\ \bar{N}\dot{\mathbf{x}}^3 & = & \bar{L}\mathbf{x}^2 & + & \bar{V}k(\mathbf{x}^4) & - & (\bar{L}+\bar{F})\mathbf{x}^3 & - & \bar{V}k(\mathbf{x}^3) \\ & & & & & & & + & \bar{F}\mathbf{z}^F \\ \bar{N}\dot{\mathbf{x}}^4 & = & (\bar{L}+\bar{F})\mathbf{x}^3 & + & \bar{V}k(\mathbf{x}^5) & - & (\bar{L}+\bar{F})\mathbf{x}^4 & - & \bar{V}k(\mathbf{x}^4) \\ \bar{N}^5\dot{\mathbf{x}}^5 & = & (\bar{L}+\bar{F})\mathbf{x}^4 & + & \dot{V}\mathbf{x}^6 & - & (\bar{L}+\bar{F}-\bar{V})\mathbf{x}^5 & - & \bar{V}k(\mathbf{x}^5) \\ & & & & & & & - & \bar{V}\mathbf{x}^5 \\ \bar{N}^6\dot{\mathbf{x}}^6 & = & & & \bar{V}\mathbf{x}^5 & & & - & \dot{V}\mathbf{x}^6 \end{array} \tag{2.1}$$

L'état $(\mathbf{x}^0, \ldots, \mathbf{x}^6)$ varie dans $[0,1]^7$ Le système est un système différentiel ordinaire tridiagonal. Les entrées sont $\bar{L}$, $\bar{V}$, $\bar{F}$ et $\mathbf{z}^F$ $\bar{F}$ et $\mathbf{z}^F$ sont des perturbations respectivement mesurée et non mesurée. Les sorties sont les fractions aux extrémités de la colonne $k(\mathbf{x}^1)$ et $\mathbf{x}^5$ Nous rappelons maintenant les principaux résultats connus sur ce modèle.

2.2 Propriétés du modèle.

Théorème 2.1 *Pour toute condition initiale dans le domaine* $[0,1]^7$, *la solution de* (2.1)

existe pour tout temps dans $[0,1]^7$ [1, 46]

Preuve. Si $\mathbf{x}^p = 0$, alors $\dot{\mathbf{x}}^p \geq 0$ Symétriquement, si $\mathbf{x}^p = 1$, alors $\dot{\mathbf{x}}^p \leq 0$ Le champ est rentrant sur le bord de $[0,1]$ pour tous les $\mathbf{x}^p$ Il est donc rentrant sur le bord de $[0,1]^7$ □

Théorème 2.2 *Le système* (2.1) *a un point stationnaire unique pour chaque quadruplet d'entrées* $\bar{L}$, $\bar{V}$, $\bar{F}$ *et* $\mathbf{z}^F$ *constantes. Le point stationnaire vérifie* $\mathbf{x}^0 = \mathbf{x}^1 > \mathbf{x}^2 > \mathbf{x}^3 > \mathbf{x}^4 > \mathbf{x}^5 = \mathbf{x}^6$ [30, 45, 46]

Preuve. On ramène la forme statique de (2.1) à une équation unique. Nous notons les ratios $r^{\mathfrak{R}} = \dfrac{\bar{L}}{\bar{V}}$ et $r^{\mathfrak{S}} = \dfrac{\bar{V}}{\bar{L}+\bar{F}}$

Les bilans statiques du rebouilleur 6 et de l'étage 5 donnent

$$\begin{aligned} \mathbf{x}^5 &= \mathbf{x}^6 \\ \mathbf{x}^4 &= r^{\mathfrak{S}} k(\mathbf{x}^5) + (1 - r^{\mathfrak{S}})\mathbf{x}^5 \end{aligned}$$

et la somme des bilans statiques des étages 4 et 5

$$\mathbf{x}^3 = r^{\mathfrak{S}} k(\mathbf{x}^4) + (1 - r^{\mathfrak{S}})\mathbf{x}^5$$

La fonction k est strictement croissante et applique 0 sur 0 et 1 sur 1 La fonction $\mathbf{x}^5 \mapsto \mathbf{x}^4$ est un barycentre de k et de l'identité. De même, la fonction $\mathbf{x}^5 \mapsto \mathbf{x}^3$ est un barycentre de $k(\mathbf{x}^4)$ et de l'identité. Ces deux fonctions sont donc également strictement croissantes et appliquent 0 sur 0 et 1 sur 1 Elles sont des difféomorphismes dans $[0,1]$ Comme k vérifie $k(\mathbf{x}) > \mathbf{x}$, on a $\mathbf{x}^3 > \mathbf{x}^4 > \mathbf{x}^5$

De même, les bilans statiques du condenseur 0 et de l'étage 1 donnent

$$\begin{aligned} \mathbf{x}^0 &= k(\mathbf{x}^1) \\ k(\mathbf{x}^2) &= r^{\mathfrak{R}}\mathbf{x}^1 + (1 - r^{\mathfrak{R}})k(\mathbf{x}^1) \end{aligned}$$

et la somme des bilans statiques des étages 1 et 2

$$k(\mathbf{x}^3) = r^{\mathfrak{R}}\mathbf{x}^2 + (1 - r^{\mathfrak{R}})k(\mathbf{x}^1)$$

Ces formules ont la même forme que pour les étages 4 et 5 si on les écrit avec les fractions vapeur $\mathbf{y}^p = k(\mathbf{x}^p)$ Il vient

$$\begin{aligned} \mathbf{y}^2 &= r^{\mathfrak{R}} k^{-1}(\mathbf{y}^1) + (1 - r^{\mathfrak{R}})\mathbf{y}^1 \\ \mathbf{y}^3 &= r^{\mathfrak{R}} k^{-1}(\mathbf{y}^2) + (1 - r^{\mathfrak{R}})\mathbf{y}^1 \end{aligned}$$

Les fonctions $\mathbf{y}^1 \mapsto \mathbf{y}^2$ et $\mathbf{y}^1 \mapsto \mathbf{y}^3$ sont strictement croissantes dans $[0,1]$ Comme $\mathbf{y} > k^{-1}(\mathbf{y})$, il vient $\mathbf{y}^3 < \mathbf{y}^2 < \mathbf{y}^1$, soit $\mathbf{x}^3 < \mathbf{x}^2 < \mathbf{x}^1$ Les fonctions $\mathbf{x}^1 \mapsto \mathbf{x}^2$ et $\mathbf{x}^1 \mapsto \mathbf{x}^3$ sont aussi des difféomorphismes dans $[0,1]$

On résout le système en sommant tous les bilans statiques de (2.1), ce qui donne le bilan statique de toute la colonne

$$\mathbf{z}^F = \frac{\bar{V}-\bar{L}}{\bar{F}}\mathbf{x}^0 + \frac{\bar{L}+\bar{F}-\bar{V}}{\bar{F}}\mathbf{x}^5 \tag{2.2}$$

On a le difféomorphisme croissant

$$\mathbf{x}^0 = \mathbf{x}^1 \longleftrightarrow \mathbf{x}^3 \longleftrightarrow \mathbf{x}^5$$

Le deuxième membre de (2.2) comme fonction de $\mathbf{x}^0$ est le barycentre de l'identité et d'une fonction C^1 strictement croissante. Il est donc un difféomorphisme lui-même. Le bilan statique (2.2) définit un difféomorphisme $\mathbf{x}^0 \longleftrightarrow \mathbf{z}^F$

Finalement, on a les difféomorphismes $\mathbf{z}^F \longleftrightarrow \mathbf{x}^p$ pour tous les étages p L'état statique est unique et est C^1 en fonction de la fraction $\mathbf{z}^F$ de l'alimentation. □

Théorème 2.3 *Le point stationnaire de* (2.1) *est globalement asymptotiquement stable.* [45, 46]

Théorème 2.4 *Au voisinage de chaque point stationnaire, il existe une loi de commande par retour d'état qui rejette les perturbations de la fraction* $\mathbf{z}^F$ *et du débit* $\bar{F}$ *de l'alimentation.* [20, 46]

Preuve. La matrice de découplage de $(k(\mathbf{x}^1), \mathbf{x}^5)$ en fonction de $(\bar{L}, \bar{V})$ vaut

$$D = \begin{pmatrix} \frac{\nabla k(\mathbf{x}^1)}{\bar{N}}(\mathbf{x}^0 - \mathbf{x}^1) & \frac{\nabla k(\mathbf{x}^1)}{\bar{N}}(k(\mathbf{x}^2) - k(\mathbf{x}^1)) \\ \frac{1}{\bar{N}^5}(\mathbf{x}^4 - \mathbf{x}^5) & \frac{1}{\bar{N}^5}(\mathbf{x}^6 - k(\mathbf{x}^5)) \end{pmatrix}$$

Au point stationnaire, on a

$$\begin{aligned} 0 &= \bar{L}\frac{\nabla k(\mathbf{x}^1)}{\bar{N}}(\mathbf{x}^0 - \mathbf{x}^1) + \bar{V}\frac{\nabla k(\mathbf{x}^1)}{\bar{N}}(k(\mathbf{x}^2) - k(\mathbf{x}^1)) \\ 0 &= (\bar{L}+\bar{F})\frac{1}{\bar{N}^5}(\mathbf{x}^4 - \mathbf{x}^5) + \bar{V}\frac{1}{\bar{N}^5}(\mathbf{x}^6 - k(\mathbf{x}^5)) \end{aligned}$$

Comme $\bar{L} < \bar{V}$ et $\bar{V} < \bar{L} + \bar{F}$ et comme $\nabla k = \mathrm{d}k(\mathbf{x})/\mathrm{d}\mathbf{x} > 0$, la matrice D est à diagonale dominante et inversible. □

Le bouclage ne fait intervenir que les fractions des deux étages voisins de chaque sortie. Ce résultat reste vrai pour un tel modèle de colonne avec plus d'un étage entre l'alimentation et les étages de sortie. Pour une colonne plus grande cependant, le même modèle ne représente pas bien la réalité: on ne peut plus négliger la dynamique des débits le long de toute la colonne devant celle des fractions entre deux étages. D'autre part, si le nombre d'étages est important, les étages proches des extrémités ont des fractions voisines et la matrice de découplage est proche des conditions où elle dégénère.

L'agrégation est une méthode qui réduit le modèle en ne conservant que des fractions moyennes dans des compartiments de la colonne, dont la dynamique est lente. La structure du modèle résultant ressemble à celle de (2.1). Le modèle agrégé a le même point stationnaire, qui est également globalement asymptotiquement stable et il se commande de la même manière. Les démonstrations existent pour les colonnes binaires. [32, 33, 46] Nous rappelons les résultats au chapitre 5.

Chapitre 3

Les modèles.

Nous rappelons ici un cadre général de construction de modèles de colonne de distillation avec un nombre quelconque de constituants, précis quant aux compositions et valable sur un large domaine. Un tel modèle nous servira au chapitre 5.2 à simuler la colonne avec un bouclage sur les compositions de soutirage. Nous voulons qu'il reproduise correctement la dynamique des compositions. Ce type de modèle a été largement décrit dans la littérature. [16, 46] Nous discutons ici les domaines de validité des équations de la thermodynamique et de l'hydrodynamique, ainsi que les possibilités d'identification.

Nous écrivons ensuite un modèle qui contient les fonctions de l'équilibre thermodynamique mais pas de fonction d'hydrodynamique. Ce modèle est moins précis numériquement mais se laisse mieux étudier. Ce type de modèle n'a été étudié que pour des colonnes binaires jusqu'à présent.

Nous notons $\mathbf{C}$ l'ensemble des constituants, et $\mathbf{c}$ leur nombre. Nous notons une rétention de matière (resp. un débit) comme un vecteur $N = [N_a]_{a\in\mathbf{C}}$ (resp. $D = [D_a]_{a\in\mathbf{C}}$) de $\mathbb{R}^{\mathbf{C}}$, où la composante N_a est la quantité (resp. D_a le débit) du constituant a Les constituants sont notés par des indices minuscules. La rétention **complète** (resp. le débit complet) est le réel $\bar{N} = \sum_{a\in\mathbf{C}} N_a$ (resp. $\bar{D} = \sum_{a\in\mathbf{C}} D_a$). La **fraction** du constituant $a \in \mathbf{C}$ dans la rétention N (resp. le débit D) est $Z_a = N_a/\bar{N}$ (resp. $Z_a = D_a/\bar{D}$). La composition de la rétention N (resp. du débit D) est le vecteur $Z = [Z_a]_{a\in\mathbf{C}}$

Nous écrivons une grandeur extensive avec une lettre majuscule, la grandeur ramenée à l'unité de matière avec la lettre minuscule. Pour respecter les notations usuelles du génie chimique, nous notons L et V les débits liquide et vapeur, X et Y les compositions liquide et vapeur, Z les compositions pour une phase quelconque. Nous notons les autres grandeurs avec un exposant en lettre droite majuscule, par exemple N^{L} et N^{V} pour les rétentions liquide et vapeur, ou sans exposant de phase pour la grandeur **totale**, la somme sur les deux phases liquide et vapeur, par exemple $N = N^{\mathrm{L}} + N^{\mathrm{V}}$ pour la rétention totale de matière (écrite comme un vecteur aussi) à l'intérieur d'un étage. Une grandeur correspondant à un débit a le nom du débit en exposant, par exemple H^D pour l'enthalpie du débit D

Les expressions des rétentions ou des débits, des rétentions ou des débits complets et celles des compositions, ainsi que celles des dérivées par rapport à une variable de matière

dépendent de l'unité de matière choisie. Il faut utiliser la même unité de matière dans toutes les équations. L'unité de matière n'intervient jamais explicitement dans la thèse. Nous précisons à titre d'exemple l'unité physique des grandeurs en unités internationales, avec la mole comme unité de matière, mais une autre unité conviendrait. Nous écrivons 'par unité de matière' et non 'molaire' Les démonstrations de certains théorèmes utilisent un changement des coordonnées de matière.

Nous construisons les modèles avec une **cascade** d'étages comme au chapitre 2. Les débits liquide circulent de chaque étage à l'étage inférieur, les débits vapeur de chaque étage à l'étage supérieur, la conservation des constituants (nous dirons 'conservation de la matière') et éventuellement celle de l'énergie s'expriment par des bilans. Les phases sont homogènes, autrement dit la composition, la température et la pression sont égales dans une phase et dans un débit qui la quitte.

Nous considérons les ensembles ballon-condenseur et ballon-rebouilleur comme l'étage du haut et l'étage du bas. Nous utilisons le sens traditionnel de numérotation des étages du haut vers le bas: l'étage situé au-dessus de l'étage p est l'étage $p-1$, celui en-dessous est l'étage $p+1$ Les étages sont notés avec un exposant minuscule.

3.1 Un modèle complet.

Nous prenons comme variables pour chaque étage p la rétention totale de matière N^p [mol], la rétention totale d'énergie interne U^p [J], qui sont les termes d'accumulation parce que le volume des étages est fixé, [19] et les débits partiels liquide L^p et vapeur V^p [mol/s] quittant l'étage. Nous prenons aussi comme variables la température T^p [K], qui intervient dans les fonctions thermodynamiques, le volume liquide $\Omega^{\mathtt{L},p}$ [m^3], qui intervient dans les fonctions d'hydrodynamique, et la pression P^p [Pa], qui intervient dans les deux types de fonctions.

3.1.1 Le modèle d'étage.

Les compositions des rétentions liquide et vapeur valent $X^p = L^p/\bar{L}^p$ et $Y^p = V^p/\bar{V}^p$ [adimensionnel]. L'énergie transportée par les débits est la somme de l'énergie interne et du travail des forces de pression, c'est-à-dire l'enthalpie. Les débits d'énergie du débit liquide L^p et du débit vapeur V^p valent $H^{L,p} = \bar{L}^p h^{\mathtt{L}}(X^p, T^p, P^p)$ et $H^{V,p} = \bar{V}^p h^{\mathtt{V}}(Y^p, T^p, P^p)$ [W=mol/s × J/mol]. Les enthalpies par unité de matière $h^{\mathtt{L}}$ et $h^{\mathtt{V}}$ [J/mol] sont des fonctions thermodynamiques tabulées d'après des mesures.

Les rétentions totales de matière et d'énergie s'expriment comme somme des rétentions dans les deux phases

$$\begin{aligned} N^p &= \bar{N}^{\mathtt{L},p} X^p + \bar{N}^{\mathtt{V},p} Y^p \\ U^p &= \bar{N}^{\mathtt{L},p} u^{\mathtt{L}}(X^p, T^p, P^p) + \bar{N}^{\mathtt{V},p} u^{\mathtt{V}}(Y^p, T^p, P^p) \quad , \end{aligned} \tag{3.1}$$

où les $\bar{N}$ [mol] sont les rétentions complètes des phases. Les énergies internes par unité de matière $u^{\mathtt{L}}$ et $u^{\mathtt{V}}$ [J/mol] sont des fonctions thermodynamiques tabulées d'après des mesures. Ces équations ont la dimension $\mathbf{c}+1$

3.1.2 Les ensembles ballon-échangeur.

Sur la colonne réelle, les deux débits de recyclage ne sont pas condensé ou évaporé puis recyclés directement, mais stockés dans un **ballon**, pour qu'on puisse les faire varier rapidement sans être limité par le débit soutiré de la cascade. Le ballon est suffisamment grand de manière à amortir la variation des débits dirigés vers les colonnes en aval et en moyenne rempli à moitié — mais pas trop grand parce que cette réserve introduit un retard sur la composition du débit recyclé, qui diminue la séparation par le contre-courant. Le ballon de tête est placé en aval du condenseur, tandis que celui de fond l'est en amont du rebouilleur et constitue généralement le fond de la colonne. Cette disposition fait que les régulations des niveaux des ballons par leur soutirage n'influent pratiquement pas sur la dynamique de la colonne.

Nous négligeons donc la dynamique des ensembles ballon-échangeur et écrivons des équations algébriques. Nous négligeons également la dynamique des régulations. Les régulations sont difficiles à écrire dans un modèle, à cause des unités de mesure employées, du nombre important de régulations en cascade et d'une méthode de calcul incompatible avec les algorithmes d'intégration à pas variable pour le terme 'dérivée'

3.1.3 Les bilans.

Les bilans de matière et d'énergie d'un étage de la cascade s'écrivent

$$\begin{aligned} \dot{N}^p &= (L^{p-1} + V^{p+1}) - (L^p + V^p) \\ \dot{U}^p &= (H^{L,p-1} + H^{V,p+1}) - (H^{L,p} + H^{V,p}) \end{aligned} \tag{3.2}$$

Le point est la dérivation par rapport au temps. La dimension de ces équations est $\mathbf{c}+1$

Les bilans de l'étage d'alimentation ont les termes supplémentaires débit de matière F et d'énergie H^F pour le débit d'alimentation

$$\begin{aligned} \dot{N}^{\mathrm{f}} &= (L^{\mathrm{f}-1} + V^{\mathrm{f}+1}) - (L^{\mathrm{f}} + V^{\mathrm{f}}) + F \\ \dot{U}^{\mathrm{f}} &= (H^{L,\mathrm{f}-1} + H^{V,\mathrm{f}+1}) - (H^{L,\mathrm{f}} + H^{V,\mathrm{f}}) + H^F \end{aligned}$$

Les bilans de l'ensemble ballon-condenseur s'écrivent

$$\begin{aligned} \dot{N}^{\mathrm{c}} &= V^{\mathrm{t}} - L^{\mathrm{c}} - \frac{\bar{C}^{\mathrm{o}}}{\bar{L}^{\mathrm{c}}} L^{\mathrm{c}} \\ \dot{U}^{\mathrm{c}} &= H^{V,\mathrm{t}} - H^{L,\mathrm{c}}(1 + \frac{\bar{C}^{\mathrm{o}}}{\bar{L}^{\mathrm{c}}}) + Q^{\mathrm{c}} \quad , \end{aligned}$$

où Q^{c} [W] est la puissance échangée. Il s'ajoute l'équation

$$\bar{C}^{\mathrm{o}} = \bar{V}^{\mathrm{t}} - \bar{L}^{\mathrm{o}} \quad ,$$

par laquelle $\dot{\bar{N}}^{\mathrm{c}} = 0$, ce qui fait que la rétention liquide est parfaitement régulée, et

$$T^{\mathrm{c}} = \mathrm{Cste} \quad ,$$

qui détermine la puissance Q^{c} Les équations de l'ensemble ballon-rebouilleur sont similaires.

3.1.4 Les notations de thermodynamique.

Les phases des mélanges que nous étudions sont caractérisées par les grandeurs **extensives**, c'est-à-dire additives, **quantité** N_a [mol] de chacun des constituants $a \in \mathbf{C}$, **entropie** S [J/K], et **volume** Ω [m^3].

L'**énergie interne**, ou énergie de la phase, se note U [J]. On suppose classiquement qu'elle est C^2 dans toutes les coordonnées. En dérivant la fonction U dans les coordonnées (N, S, Ω), on pose [3]

$$\mathrm{d}U = \sum\nolimits_{a\in\mathbf{C}} \mu_a \,\mathrm{d}N_a + T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}\Omega \quad , \tag{3.3}$$

ce qui définit les **potentiels chimiques** μ_a [J/mol] de chaque constituant $a \in \mathbf{C}$, la **température** T [K], et la **pression** P [Pa].

L'énergie interne U est extensive, donc homogène de degré 1, et convexe par rapport aux coordonnées extensives. La relation d'Euler donne dans les coordonnées extensives (N, S, Ω)

$$U = \sum\nolimits_{a\in\mathbf{C}} \mu_a N_a + TS - P\Omega \tag{3.4}$$

Nous utilisons aussi l'**enthalpie** $H = U + P\Omega$ et l'**enthalpie libre** $G = U - TS + P\Omega$ [J], également extensives, pour lesquelles on trouve les différentielles

$$\begin{aligned} \mathrm{d}H &= \sum\nolimits_{a\in\mathbf{C}} \mu_a \,\mathrm{d}N_a + T\,\mathrm{d}S + \Omega\,\mathrm{d}P \\ \mathrm{d}G &= \sum\nolimits_{a\in\mathbf{C}} \mu_a \,\mathrm{d}N_a - S\,\mathrm{d}T + \Omega\,\mathrm{d}P \end{aligned} \tag{3.5}$$

Nous utilisons encore l'enthalpie **partielle** h_a du constituant a, c'est-à-dire la dérivée de l'enthalpie H par rapport à $N_a, a \in \mathbf{C}$ dans les coordonnées (N, T, P)

$$\mathrm{d}H = \sum\nolimits_{a\in\mathbf{C}} h_a \,\mathrm{d}N_a + h_T\,\mathrm{d}T + h_P\,\mathrm{d}P \tag{3.6}$$

et l'enthalpie par unité de matière h_{*a} du constituant a (pur)

$$h_{*a}(T, P) = H(N, T, P)/\bar{N} \tag{3.7}$$

pour n'importe quelle rétention N du constituant a seul (N_a est la seule composante non nulle). Dans les coordonnées (N, T, P), où seuls les N sont extensifs, la relation d'Euler donne

$$H = \sum\nolimits_{a\in\mathbf{C}} h_a N_a \tag{3.8}$$

On indique les coordonnées dans lesquelles une dérivée est calculée par un indice sur la dérivée. On note par exemple d'après (3.6), $h_a = \left(\dfrac{\partial H}{\partial N_a}\right)_{N,T,P}$, d'après (3.4), $\mu_a = \left(\dfrac{\partial U}{\partial N_a}\right)_{N,S,\Omega}$, d'après (3.5), $\mu_a = \left(\dfrac{\partial G}{\partial N_a}\right)_{N,T,P}$ et $S = -\left(\dfrac{\partial G}{\partial T}\right)_{N,T,P}$

Comme les énergies U , H ou G sont homogènes de degré 1 par rapport aux coordonnées extensives, les grandeurs définies par dérivation de l'énergie sont **intensives**, homogènes de degré 0 par rapport aux coordonnées extensives. Les modèles thermodynamiques donnent habituellement l'expression des fonctions en variables intensives (Z,T,P) , par exemple $\mu_a(Z,T,P)$ ou $h_a(Z,T,P)$, en ramenant les fonctions extensives à la grandeur par unité de matière, par exemple $u(Z,T,P)$ ou $h(Z,T,P)$ [J/mol] avec lesquelles l'énergie d'une rétention N s'exprime $U = \bar{N}u(Z,T,P)$ ou $H = \bar{N}h(Z,T,P)$ [J=mol $\times$ J/mol] et celle d'un débit $H^D = \bar{D}h(Z,T,P)$ [W=mol/s $\times$ J/mol]. Toutes les notations servent avec l'exposant $\mathtt{L}$ ou $\mathtt{V}$ si elles concernent la phase liquide ou la phase vapeur, excepté les compositions qu'on note X pour le liquide et Y pour la vapeur.

3.1.5 Équations de l'équilibre thermodynamique.

L'équilibre thermodynamique correspond au minimum de l'énergie interne U d'un système physique fermé. Dans les coordonnées extensives (N,S,Ω) , un système avec les deux phases liquide et vapeur est fermé si $N^{\mathtt{L}}+N^{\mathtt{V}} = \text{Cste}$, $S^{\mathtt{L}}+S^{\mathtt{V}} = \text{Cste}$ et $\Omega^{\mathtt{L}}+\Omega^{\mathtt{V}} = \text{Cste}$ Une condition nécessaire du minimum de l'énergie interne $U^{\mathtt{L}} + U^{\mathtt{V}}$ est

$$\begin{array}{rcl} \mu^{\mathtt{L}} & = & \mu^{\mathtt{V}} \\ T^{\mathtt{L}} & = & T^{\mathtt{V}} \\ P^{\mathtt{L}} & = & P^{\mathtt{V}} \quad , \end{array} \tag{3.9}$$

où nous notons les $\mu = [\mu_a]_{a\in\mathbf{C}}$ comme des vecteurs de dimension $\mathbf{c}$

Comme les potentiels chimiques μ sont intensifs, on en utilise l'expression en fonction des grandeurs intensives (Z,T,P) Si on substitue l'égalité des températures et des pressions, il vient

$$\mu^{\mathtt{L}}(X,T,P) \quad = \quad \mu^{\mathtt{V}}(Y,T,P) \tag{3.10}$$

La variété d'équilibre (3.10) a toujours un bord dit **triple**, pour des températures et des pressions basses, correspondant à l'équilibre avec une phase solide supplémentaire, et un bord dit **critique**, pour des températures et des pressions élevées, où la distinction entre les phases liquide et vapeur disparaît, toutes leurs grandeurs intensives devenant égales, et où l'équilibre (3.10) dégénère donc au rang 0. La variété peut ne pas correspondre à des états physiques, par exemple s'il se forme une deuxième phase liquide, qu'une écriture telle que (3.10) ne prend pas en compte. L'équilibre (3.10) peut dégénérer au rang $\mathbf{c}-1$ en des points **azéotropes**, c'est-à-dire des points tels que $X = Y$ [2, 29, 47]

L'équation (3.10) suffit pour de nombreux modèles de colonne, parce que les conditions difficiles dans l'équation correspondraient à des problèmes dans le procédé représenté: une phase solide ne s'écoule pas, la séparation se dégrade quand on approche des conditions critiques. La distillation avec apparition de deux phases liquide existe mais le procédé et sa commande diffèrent totalement de ce que nous traitons ici. La distillation de mélanges azéotropes est conçue de manière à ne pas rencontrer de point azéotrope dans les colonnes. Pour ce qui concerne notre modèle de distillation d'hydrocarbures légers, l'équation (3.10)

est valable et ne dégénère pas pour des conditions correspondant au fonctionnement normal de la colonne.

Sous la réserve que les données correspondent à un équilibre liquide-vapeur, les équations (3.1) et (3.10) permettent de résoudre les calculs thermodynamiques:

— des rétentions des deux phases en fonction des grandeurs extensives totales (il s'ajoute l'équation $\Omega = \Omega^{\mathrm{L}} + \Omega^{\mathrm{V}}$)

$$(N, U, \Omega) \mapsto (N^{\mathrm{L}}, U^{\mathrm{L}}, \Omega^{\mathrm{L}}, N^{\mathrm{V}}, U^{\mathrm{V}}, \Omega^{\mathrm{V}}) \quad , \tag{3.11}$$

qui donne aussi les grandeurs intensives (μ, T, P) ;

— des rétentions des deux phases en fonction des grandeurs extensives totales (N, U) et de la grandeur intensive P

$$(N, U, P) \mapsto (N^{\mathrm{L}}, U^{\mathrm{L}}, N^{\mathrm{V}}, U^{\mathrm{V}}) \quad , \tag{3.12}$$

qui donne aussi les grandeurs intensives (μ, T) et extensives $(\Omega^{\mathrm{L}}, \Omega^{\mathrm{V}})$;

— de l'équilibre isobare en variables intensives, avec la composition de la rétention totale Z et la fraction vaporisée $\alpha = \bar{N}^{\mathrm{L}}/\bar{N}$

$$(Z, P, \alpha) \mapsto (X, Y) \quad , \tag{3.13}$$

qui donne aussi T et les autres grandeurs intensives;

il y a de nombreuses variantes.

3.1.6 Exemple de modèle thermodynamique.

Le modèle thermodynamique de Redlich-Kwong-Soave [48, 50, 51] est parfaitement classique et donne de bons résultats pour les mélanges d'hydrocarbures.

Il consiste en une **équation d'état** entre les variables température T [K], pression P [Pa] et volume molaire ω [m ^{3} /mol], cubique en ω et valable pour le liquide et la vapeur

$$P \quad = \quad \frac{RT}{\omega - \beta} - \frac{\alpha}{\omega(\omega + \beta)} \quad ,$$

où R [J/K] est la constante universelle des gaz parfaits, et où les constantes α [J] et β [m ^{3} /mol] s'expriment en fonction des fractions $Z = X$ ou $Z = Y$ par

$$\alpha = \textstyle\sum_{a,b \in \mathbf{C}} \alpha_{a,b} Z_a Z_b \quad , \quad \beta = \sum_{a,b \in \mathbf{C}} \beta_{a,b} Z_a Z_b$$

Les coefficients des constituants purs $\alpha_{a,a}$ et $\beta_{a,a}$ sont donnés par des corrélations en fonction de leur température et de leur pression critiques, ainsi que d'un facteur dépendant de la forme de la molécule. On utilise les règles de mélange classiques ($a \neq b$):

$$\alpha_{a,b} = k^{\alpha}_{a,b} (\alpha_{a,a} \alpha_{b,b})^{1/2} \quad , \quad \alpha_a = \textstyle\sum_{b \in \mathbf{C}} \alpha_{a,b} Z_b \quad ,$$
$$\beta_{a,b} = k^{\beta}_{a,b} (\beta_{a,a} + \beta_{b,b})/2 \quad , \quad \beta_a = \textstyle\sum_{b \in \mathbf{C}} \beta_{a,b} Z_b \quad ,$$

où $k_{a,b}$ est le coefficient **d'interaction** binaire entre les constituants a et b , qui vaut 1 s'il n'y a pas d'interaction et est légèrement inférieur s'il y en a une.

Dans les conditions de l'équilibre liquide-vapeur, cette équation a trois racines: pour la phase liquide, avec $Z = X$, la valeur significative est la plus petite racine, pour la phase vapeur, avec $Z = Y$, c'est la plus grande. Les perturbations utilisées pour les calculs par différences finies peuvent conduire à des équations à une seule racine. Il convient d'utiliser alors des **pseudo-racines** pour trouver un ω qui dépende continûment des paramètres de l'équation: par exemple la position de l'extremum sur la branche sans racine.

Nous utilisons les **fugacités** φ pour écrire l'équilibre thermodynamique (3.10), qui sont définies de telle sorte que leur égalité est identique à celle des potentiels chimiques

$$\mu_a(Z,T,P) \quad = \quad \mu_a(Z,T,P^{\mathtt{std}}) + RT\ln(\varphi_a(Z,T,P)/Z_a) \quad ,$$

d'où

$$RT\ln\frac{\varphi_a}{Z_a} \quad = \quad \int_\omega^\infty \left(\left(\frac{\partial P}{\partial N_a}\right)_{N,T,\Omega} - \frac{RT}{v} \right) \mathrm{d}v - RT\ln\frac{P\omega}{RT}$$

En exploitant la forme explicite de P

$$\begin{aligned} \ln\varphi_a \quad = \quad & \ln(Z_a) - \ln(P(\omega-\beta)/(RT)) \\ & + (1 - P\omega/(RT)) - (1 - 2\beta_a/\beta) \\ & - (2\alpha_a + \alpha - 2\alpha\beta_a/\beta)\ln(1+\omega/\beta)/\beta/(RT) \end{aligned}$$

L'enthalpie molaire h est donnée par:

$$\begin{aligned} h(Z,T,P) \quad = \quad & \int_\omega^\infty \left(P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{N,T,\Omega} \right) \mathrm{d}v + P\omega - RT + \sum_{a\in\mathbf{C}} Z_a h_{*a}(T,P^{\mathtt{std}}) \\ = \quad & (T\textstyle\sum_{a,b\in\mathbf{C}}[\alpha_{a,b} \ (\mathrm{d}\ln\alpha_{a,a}/\mathrm{d}T \\ & \qquad + \mathrm{d}\ln\alpha_{b,b}/\mathrm{d}T)/2] \quad Z_aZ_b - \alpha)\ln(1+\beta/\omega) \\ & + P\omega - RT + \textstyle\sum_{a\in\mathbf{C}} Z_a h_{*a}(T,P^{\mathtt{std}}) \\ h_{*a}(T,P^{\mathtt{std}}) \quad = \quad & \textstyle\int_{T^{\mathtt{std}}}^T c_a^P(\tau)\,\mathrm{d}\tau + h_{*a}(T^{\mathtt{std}},P^{\mathtt{std}}) \end{aligned}$$

Les termes de cette dernière formule sont donnés par des corrélations. L'énergie interne molaire est: $u = h - P\omega$ La masse molaire est simplement: $m = \sum_{a\in\mathbf{C}} m_a Z_a$ [kg/mol].

Notations du modèle thermodynamique.

X	composition molaire liquide, par constituant [adimensionnel]
Y	composition molaire vapeur, par constituant [adimensionnel]
Z	composition molaire X ou Y [adimensionnel]
T	température [K]
P	pression [Pa]
R	constante des gaz parfaits [J/K]
ω	volume molaire [m ^{3} /mol]
φ_a	fugacité du constituant a [adimensionnel]

u	énergie interne molaire [J/mol]
h	enthalpie molaire [J/mol]
m	masse molaire [kg/mol]
h_{*a}	enthalpie molaire du constituant a [J/mol]
m_a	masse molaire du constituant a [kg/mol]
α , β	constantes de l'équation d'état [J],[m ^{3} /mol]
$\alpha_{a,b}$, α_a	termes partiels de la constante α
$\beta_{a,b}$, β_a	termes partiels de la constante β
$k^{\alpha}_{a,b}$, $k^{\beta}_{a,b}$	coefficients d'interaction binaire [adimensionnels]
c^P	coefficient calorique molaire à pression constante [J/K]
$\bullet^{\mathtt{std}}$	grandeur de référence standard (constante déterminant les énergies)
$\bullet^{\mathtt{L}}$	grandeur liquide
$\bullet^{\mathtt{V}}$	grandeur vapeur

3.1.7 L'hydrodynamique.

L'hydrodynamique exprime la différence de pression $P^{p+1} - P^p$ [Pa] de deux étages successifs et le volume liquide $\Omega^{\mathtt{L},p}$ [m ^{3}] de l'étage supérieur des deux en fonction *principalement* des deux débits volumiques $\Gamma^{L,p}$ et $\Gamma^{V,p+1}$ [m ^{3} /s] circulant entre les deux étages

$$\Sigma(\Gamma^{L,p}, \Gamma^{V,p+1}) \quad = \quad (\Omega^{\mathtt{L},p}, P^{p+1} - P^p) \tag{3.14}$$

On construit cette fonction en inversant les deux équations de la pression sur le trajet du liquide et sur celui de la vapeur entre deux étages successifs. Ces équations contiennent d'autres termes dont l'effet est mineur. Il n'existe pas de description répandue des phénomènes à prendre en compte, et les diverses corrélations sont peu précises. Nous donnons comme exemple au paragraphe 3.1.8 le modèle utilisé pour les simulations, inspiré de [16], où on trouve un exemple avec plus de termes.

Les débits volumiques valent $\Gamma^{L,p} = \bar{L}^p \omega^{\mathtt{L}}(X^p, T^p, P^p)$, $\Gamma^{V,p} = \bar{V}^p \omega^{\mathtt{V}}(Y^p, T^p, P^p)$ [m ^{3} /s=mol/s $\times$ m ^{3} /mol], les volumes des rétentions $\Omega^{\mathtt{L},p} = \bar{N}^{\mathtt{L},p} \omega^{\mathtt{L}}(X^p, T^p, P^p)$ et $\Omega^{\mathtt{V},p} = \bar{N}^{\mathtt{V},p} \omega^{\mathtt{V}}(Y^p, T^p, P^p)$ [m ^{3} =mol $\times$ m ^{3} /mol], en fonction des volumes par unité de matière ω [m ^{3} /mol] donnés par la thermodynamique. La vapeur occupe simplement le volume libre $\Omega^{\mathtt{V},p} = \Omega^p - \Omega^{\mathtt{L},p}$ au-dessus du liquide dans chaque étage.

De manière générale, les effets les plus importants sont le poids des phases et les **pertes de charge**, c'est-à-dire les différences de pression au niveau des rétrécissements dans les écoulements, la **loi de déversoir**, c'est-à-dire la hauteur de liquide au-dessus du bord où il se déverse en fonction du débit liquide, et la **loi d'aération**, c'est-à-dire le volume de bulles de vapeur dans le liquide en fonction du débit vapeur. La fonction $(\Gamma^{L,p}, \Gamma^{V,p+1}) \mapsto (\Omega^{\mathtt{L},p}, P^{p+1} - P^p)$ ne dégénère pas, parce que $\partial\Omega^{\mathtt{L},p}/\partial\Gamma^{V,p+1}$ est proche de zéro par comparaison aux autres dérivées, les bulles de gaz qui traversent la phase liquide ayant peu d'influence sur son volume. La fonction inverse dégénère aux conditions thermodynamiques critiques, parce que la différence des masses volumiques, qui intervient en dénominateur dans l'expression de $\Omega^{\mathtt{L},p}$, vaut alors zéro.

La pression de l'étage de tête est déterminée par une régulation, comme sur la colonne réelle (de nombreuses configurations sont possibles), l'étage du fond est le ballon du rebouilleur, dont le volume liquide est régulé par le débit de soutirage.

La pression est en principe mesurée en plusieurs points sur une colonne et est approximativement une fonction affine de la hauteur. Les volumes de liquide en régime normal peuvent être évalués d'après les plans de la colonne. Au moins pour les régimes normaux de la colonne, on connaît directement la pression et le volume de rétention liquide sur tous les étages, avec une précision suffisante pour l'équilibre thermodynamique (3.10) et pour la dynamique des bilans (3.1). En particulier, les calculs statiques se font toujours avec une pression évaluée d'après les mesures (les volumes de rétention n'y interviennent pas). Nous écrivons des fonctions d'hydrodynamique dans notre modèle pour le rendre équivalent à un système différentiel ordinaire, ce que nous examinons au paragraphe 3.2, mais pas pour calculer avec précision les volumes ou les pressions.

Le volume liquide $\Omega^{L,p}$ n'a de sens physique qu'entre zéro, l'**assèchement**, où il n'y a plus que de la vapeur dans une partie de la colonne, et le volume total de l'étage Ω^p, l'**engorgement**, où il n'y a plus que du liquide dans une partie de la colonne. En fonctionnement normal, les rétentions liquide sont positives par le simple fait qu'un débit liquide traverse la colonne. En revanche, la colonne (ou une partie) s'engorge si les débits complets liquide dépassent un certain seuil, la vapeur montant par la différence de pression et ne s'opposant pas à la réduction du volume qu'elle occupe. On peut ajuster des paramètres de l'hydrodynamique pour que cela se produise dans le modèle à un débit correspondant à la réalité.

La séparation des constituants se dégrade si les rétentions liquide augmentent trop, ainsi que près des conditions thermodynamiques critiques. On cherche à éviter ces cas sur la colonne réelle, et l'équation (3.14) représente correctement la colonne en fonctionnement normal.

3.1.8 Exemple de modèle hydrodynamique.

Un modèle hydrodynamique simple avec une colonne à plateaux est l'imitation sur les étages idéaux du comportement hydrodynamique des plateaux de la colonne réelle. Le liquide circule en travers des plateaux. Il est retenu à une certaine hauteur par un bord et se déverse par gravité jusqu'au plateau inférieur en passant par un **déversoir**. La vapeur monte par différence de pression à travers des trous ou des clapets aménagés dans la surface **active** du plateau, la partie qui n'est ni couverte par le déversoir du plateau supérieur ni laissée ouverte pour le déversoir jusqu'au plateau inférieur.

Dans le modèle, les phases ont des surfaces horizontales, une phase liquide sur le plateau et une dans le déversoir, la vapeur occupant le reste du volume. La rétention liquide est déterminée par le volume en rétention sur la surface active et dans le déversoir, plus la hauteur due au déversement du liquide, moins le volume des bulles de gaz qui montent à travers le liquide.

Les notations relatives à la géométrie de l'étage sont données sur la figure 3.1. Les différentes pressions sont celles créées par le poids de la matière, la hauteur ζ [m] multipliée par: $g\rho$ [kg/m^2/s^2], avec l'accélération de la pesanteur g [m/s^2] et la masse

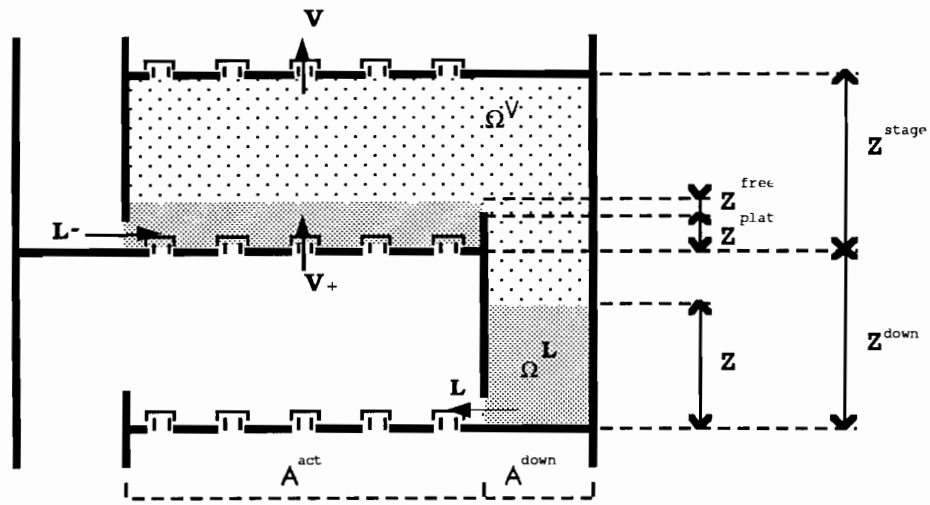


Figure 3.1: Notations du modèle hydrodynamique (les hauteurs ζ apparaissent comme des Z). Le schéma est une coupe diamétrale représentant la délimitation de l'étage, des volumes des deux phases, l'emplacement des débits, les positions de la surface active et du déversoir, et la définition de diverses hauteurs.

volumique $\rho = m/\omega$ [kg/m^3], et les pertes de charges, données par des corrélations. Les pertes de charges sont proportionnelles au carré du débit volumique, la hauteur dans la loi de déversoir à sa puissance 2/3 (exactement pour un déversoir de largeur infinie). [16, 17] La pression P^p est placée à la séparation du liquide et de la vapeur sur le plateau.

Sur les trajets du liquide et de la vapeur entre les séparations des étages p et $p+1$, on trouve

$$\Delta^p = (\zeta^p_{\mathbf{act}} + \zeta^p_{\mathbf{down}} - \zeta^p)\mathrm{g}\rho^{\mathrm{V},p} + \zeta^p \mathrm{g}\rho^{\mathrm{L},p} - \Delta^{L,p} - \zeta^{p+1}_{\mathbf{act}}\mathrm{g}\rho^{\mathrm{L},p+1} \quad (3.15)$$

$$\Delta^p = \zeta^p_{\mathbf{act}}\mathrm{g}\rho^{\mathrm{L},p} + \Delta^{V,p} + (\zeta^{p+1}_{\mathbf{stage}} - \zeta^{p+1}_{\mathbf{act}})\mathrm{g}\rho^{\mathrm{V},p+1} \quad (3.16)$$

Avec des constantes de corrélations λ, les pertes de charge $\Delta^{L,p}$ au bas du déversoir et $\Delta^{V,p}$ [Pa] dans les trous du plateau valent

$$\begin{aligned} \Delta^{L,p} &= \lambda^{\mathrm{L}}(\Gamma^{L,p}/A^{\mathrm{L},p})^2 \\ \Delta^{V,p} &= \lambda^{\mathrm{V}}(\Gamma^{V,p+1}/A^{\mathrm{V},p})^2 \rho^{\mathrm{V},p}/\rho^{\mathrm{L},p} \quad , \end{aligned}$$

la hauteur libre de liquide au-dessus du bord du plateau (loi de déversoir)

$$\zeta^p_{\mathbf{free}} = \lambda_{\mathbf{free}}(\Gamma^{L,p}/\Lambda^p)^{2/3}$$

On trouve une hauteur de liquide sur le plateau, selon que le niveau du déversoir reste sous celui sur le plateau ou le dépasse

$$\zeta^p_{\mathbf{act}} = f \max(\zeta^p_{\mathbf{plat}} + \zeta^p_{\mathbf{free}}, \zeta^p - \zeta^p_{\mathbf{down}}) \quad ,$$

avec le facteur d'aération déduisant la proportion des bulles de vapeur

$$f = 1 - \lambda(\Gamma^{V,p+1}(\rho^{\mathrm{V},p+1})^{1/2}/A^p_{\mathbf{act}})^{\varepsilon}$$

Dans la suite, nous négligeons la différence des masses volumiques entre deux étages, ce qui nous facilitera l'interprétation des calculs: $\rho^{\mathrm{L},p+1} = \rho^{\mathrm{L},p}$ et $\rho^{\mathrm{V},p+1} = \rho^{\mathrm{V},p}$ Par différence des deux relations, on tire

$$\zeta^p = \zeta^p_{\mathbf{act}} + \zeta^{p+1}_{\mathbf{act}} + (\Delta^{L,p} + \Delta^{V,p})/\mathrm{g}/(\rho^{\mathrm{L},p} - \rho^{\mathrm{V},p})$$

On trouve finalement les fonctions hydrodynamiques (3.14)

$$\begin{aligned} P^{p+1} &= P^p + \Delta^{V,p} + \zeta^p_{\mathbf{act}}\mathrm{g}\rho^{\mathrm{L},p} + (\zeta^p_{\mathbf{down}} - \zeta^{p+1}_{\mathbf{act}})\mathrm{g}\rho^{\mathrm{V},p} \\ \Omega^{\mathrm{L},p} &= \zeta^p_{\mathbf{act}} A^p_{\mathbf{act}} + \zeta^p A^p_{\mathbf{down}} \\ \Omega^{\mathrm{V},p} &= \Omega^p - \Omega^{\mathrm{L},p} \end{aligned}$$

Dans ce modèle précis, elles ne dépendent pas seulement de $\Gamma^{L,p}$ et de $\Gamma^{V,p+1}$, mais ces deux débits ont la plus grande influence.

Notations du modèle hydrodynamique.

Δ^L	perte de charge du liquide sous le déversoir [Pa]
Δ^V	perte de charge de la vapeur au travers des trous du plateau [Pa]
Γ	débit volumique [m ^{3} /s]
ρ	masse volumique [kg/m ^{3}]
Ω	volume [m ^{3}]
ζ	hauteur de liquide dans le déversoir [m]
$\zeta_{\mathbf{act}}$	hauteur de liquide sur le plateau [m]
$\zeta_{\mathbf{free}}$	hauteur libre de liquide au-dessus du bord du plateau [m]
f	facteur d'aération — proportion de bulles
constantes	
$A_{\mathbf{act}}$	aire active — surface de rétention du plateau
$A_{\mathbf{down}}$	section du déversoir
A^{L}	aire d'ouverture sous le déversoir
A^{V}	aire d'ouverture de l'ensemble des trous dans le plateau
$\zeta_{\mathbf{stage}}$	hauteur de l'étage
$\zeta_{\mathbf{down}}$	hauteur du déversoir — égale $\zeta_{\mathbf{stage}}$ du plateau inférieur
$\zeta_{\mathbf{plat}}$	hauteur du bord du plateau
Λ	largeur du bord du déversoir
g	accélération de la pesanteur [m/s ^{2}]
λ^{L}	coefficient de corrélation de Δ^L
λ^{V}	coefficient de corrélation de Δ^V
λ	coefficient de corrélation de f
ε	exposant dans la corrélation de f
$\lambda_{\mathbf{free}}$	coefficient de corrélation de $\zeta_{\mathbf{free}}$
$\bullet^{\mathrm{L}}$	grandeur liquide
$\bullet^{\mathrm{V}}$	grandeur vapeur

3.2 L'index du modèle complet.

Notre modèle s'exprime pour chaque étage dans l'espace $(N^p, U^p, L^p, V^p, T^p, P^p, \Omega^{\mathrm{L},p})$ avec les équations différentielles en temps (3.2)

$$\begin{aligned} \dot{N}^p &= (L^{p-1} + V^{p+1}) - (L^p + V^p) \\ \dot{U}^p &= (H^{L,p-1} + H^{V,p+1}) - (H^{L,p} + H^{V,p}) \end{aligned}$$

les équations algébriques (3.1), (3.10) et (3.14)

$$\begin{aligned} N^p &= \bar{N}^{\mathrm{L},p} X^p + \bar{N}^{\mathrm{V},p} Y^p \\ U^p &= \bar{N}^{\mathrm{L},p} u^{\mathrm{L}}(X^p, T^p, P^p) + \bar{N}^{\mathrm{V},p} u^{\mathrm{V}}(Y^p, T^p, P^p) \\ \mu^{\mathrm{L}}(X^p, T^p, P^p) &= \mu^{\mathrm{V}}(Y^p, T^p, P^p) \\ \Sigma(\Gamma^{L,p}, \Gamma^{V,p+1}) &= (\Omega^{\mathrm{L},p}, P^{p+1} - P^p) \end{aligned}$$

Le système a une forme plus complexe qu'un système différentiel ordinaire parce qu'il peut contenir indirectement des équations sur des dérivées des variables à des ordres plus élevés que 1 Ceci se manifeste par des difficultés numériques à l'initialiser ou à l'intégrer [5, 23, 40, 42] ou par le calcul de solutions erronées. [38] L'**index** classe les systèmes selon l'ordre de dérivation qui apparaît sur les équations. Une définition générale pour les systèmes différentiels implicites existe dans le cadre de l'inversion des systèmes dynamiques. [14, 15] Un système d'index 1 est équivalent à un système différentiel ordinaire: on peut substituer les équations algébriques dans les équations différentielles. La substitution retire le même nombre d'équations et de variables, et le système différentiel ordinaire doit avoir autant d'équations que de variables: le modèle sous forme algébro-différentielle doit également avoir le même nombre d'équations et de variables.

Proposition 3.1 *Le modèle dynamique est d'index 1.*

Preuve. Les équations différentielles sont déjà explicites sur les variables dérivées. Le système est d'index 1 parce qu'on peut substituer les équations algébriques dans les équations différentielles

— d'après le paragraphe 3.1.5, connaissant pour chaque étage les rétentions (N^p, U^p), son volume Ω^p, et les phases étant en équilibre, les équations (3.1) et (3.10) donnent $(N^{\mathrm{L},p}, \Omega^{\mathrm{L},p}, N^{\mathrm{V},p}, \Omega^{\mathrm{V},p}, T^p, P^p)$ par l'inversion (3.11) et donc les compositions (X^p, Y^p) ;

— d'après le paragraphe 3.1.7, connaissant les $(\Omega^{\mathrm{L},p}, P^{p+1} - P^p)$ (il n'y en a pas pour l'étage de fond $\mathfrak{b}$), l'équation (3.14) donne pour chacun $(\Gamma^{L,p}, \Gamma^{V,p+1})$, ce qui donne les $(\bar{L}^p, \bar{V}^{p+1})$, c'est-à-dire tous les débits complets à l'intérieur de la cascade d'étages;

— les deux débits complets de la cascade vers les ensembles ballon-échangeur sont déterminés chacun par une équation de pression, les débits complets de recyclage des ensembles ballon-échangeur vers la cascade sont les commandes, les débits complets de soutirage des ballons sont déterminés par les régulations de niveau des ballons; on connaît ainsi tous les débits complets $(\bar{L}^p, \bar{V}^p)$, et donc les débits partiels d'après $L^p = \bar{L}^p X^p$ et $V^p = \bar{V}^p Y^p$;

on connaît ainsi tous les termes des bilans (3.2), ce qui détermine les $(\dot{N}^p, \dot{U}^p)$: on peut bien substituer les équations algébriques dans les équations dynamiques, et le modèle est équivalent à un système différentiel ordinaire de dimension $\mathbf{c}+1$ par étage. □

Les modèles statiques précis dans l'industrie tiennent compte de l'énergie des phases. Si on calcule les phases dans un étage en fonction de l'énergie, il faut des équations d'hydrodynamique pour représenter le fait que les rétentions complètes liquide sont déterminées par l'écoulement dans l'étage. On impose alors le volume des étages et non la pression, car les équations d'hydrodynamique donnent des relations sur les pressions dans les étages. Les modèles sont d'index 2 si on écrit les bilans d'énergie mais pas d'équation d'hydrodynamique. [41]

3.3 Identification et calage.

L'identification du modèle est assez simple. On ne mesure presque rien directement sur une colonne de distillation industrielle: quelques débits entrant ou sortant avec une

précision de plusieurs pourcents, l'intégrale en temps de leur bilan divergeant en général, quelques pressions, quelques températures, parfois la composition de certains soutirages, échantillonnée avec des chromatographes.

On identifie le modèle d'une colonne à un régime stationnaire, en essayant divers nombres d'étages dans la cascade (et éventuellement des paramètres d'interaction dans les fonctions thermodynamiques). On choisit le nombre d'étages dans chaque section de manière à ce qu'une fraction dans chaque soutirage corresponde à celle de la colonne réelle.

Le paramètre est discret, mais donne un ajustement suffisamment précis pour les grandes colonnes. Le choix du nombre d'étages n'affecte pas la circulation des constituants très légers ou très lourds, qui circulent de toute façon entièrement vers le soutirage de tête ou vers celui du fond. Il est valable en pratique sur le domaine de débits et de compositions d'alimentation susceptible d'être rencontré. La correspondance entre le modèle et la colonne est à peu près uniforme en pratique pour les colonnes d'hydrocarbures: le milieu d'une section du modèle par exemple correspond au milieu de la section de la colonne réelle.

On ne cherche pas à identifier la dynamique des débits volumiques. Elle pourrait être mesurée dans la colonne réelle: les débits de recyclage sont des commandes, et les débits aux extrémités de la cascade sont reliés à la rétention liquide du ballon de fond ou à la pression en tête, mais elle est plus rapide que celle des compositions (sauf à l'engorgement). Ceci est prévu dès la construction de la colonne, parce qu'on a besoin de cette dynamique rapide pour pouvoir réguler les compositions avec les débits de recyclage.

3.4 Un modèle en compositions.

Le modèle complet sous forme algébro-différentielle est trop compliqué pour être étudié formellement. En simplifiant les fonctions d'hydrodynamique, nous construisons un modèle pour un nombre quelconque de constituants qui s'écrit sous forme différentielle ordinaire. Ce modèle est plus maniable, et nous permettra d'établir des propriétés des régimes stationnaires au chapitre 4.

On formule classiquement la stabilisation hydrodynamique en prenant les rétentions liquide complètes $\bar{N}^{\mathrm{L}}$ et les pressions P constants, et en remplaçant les bilans d'énergie par le fait que les débits complets $\bar{L}$ et $\bar{V}$ sont uniformes. Le modèle résultant de cette approximation dépend de l'unité de matière: les compositions ne sont pas les mêmes selon qu'on choisit par exemple les débits complets molaires ou les débits complets massiques constants. Nous donnons au paragraphe A.5 une formulation de cette approximation plus précise pour les calculs numériques.

La somme des bilans des différents constituants sur un étage p donne alors

$$\dot{\bar{N}}^{p} \quad = \quad (\bar{L}^{p-1} + \bar{V}^{p+1}) + (\bar{L}^{p} + \bar{V}^{p}) \tag{3.17}$$

La rétention complète a une dérivée constante, et donc nulle puisque le modèle doit se stabiliser. Autrement dit, les rétentions complètes $\bar{N}$ sont constantes également, ainsi que les rétentions complètes vapeur $\bar{N}^{\mathrm{V}} = \bar{N} - \bar{N}^{\mathrm{L}}$

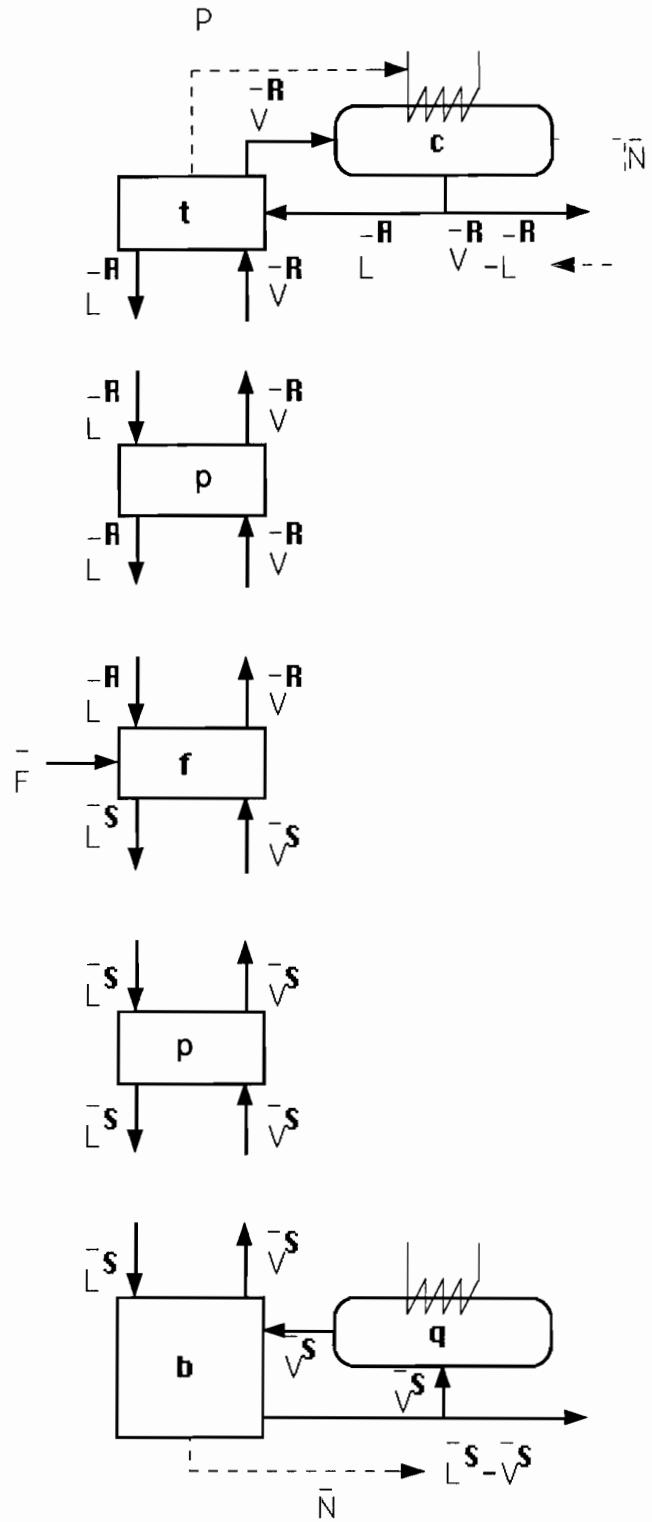


Figure 3.2: Notations du modèle en compositions. Les flèches épaisses sont les débits, celles en pointillés les régulations de base de la colonne.

Les bilans (3.2) s'écrivent sur les compositions des rétentions totales Z

$$\bar{N}^p \dot{Z}^p = (\bar{L}^{p-1} X^{p-1} + \bar{V}^{p+1} Y^{p+1}) - (\bar{L}^p X^p + \bar{V}^p Y^p)$$

Les équations (3.1) et (3.10) se résolvent en (3.13) sur les étages $\mathfrak{t}..\mathfrak{b}$ de la cascade, ce qui définit des fonctions $\hat{x}^p : Z^p \mapsto X^p$ et $\hat{y}^p : Z^p \mapsto Y^p$ Les ensembles ballon-échangeur ne changent pas la composition du débit qui les traverse. Nous écrivons le système sous la forme différentielle ordinaire avec des bilans (voir la figure 3.2)

$$\begin{aligned}
\bar{N}^{\mathfrak{c}} \dot{Z}^{\mathfrak{c}} &= \bar{V}^{\mathfrak{R}} \hat{y}^{\mathfrak{t}}(Z^{\mathfrak{t}}) - \bar{L}^{\mathfrak{R}} Z^{\mathfrak{c}} - (\bar{V}^{\mathfrak{R}} - \bar{L}^{\mathfrak{R}}) Z^{\mathfrak{c}} \\
\bar{N}^{\mathfrak{t}} \dot{Z}^{\mathfrak{t}} &= (\bar{L}^{\mathfrak{R}} Z^{\mathfrak{c}} + \bar{V}^{\mathfrak{R}} \hat{y}^{\mathfrak{t}+1}(Z^{\mathfrak{t}+1})) - (\bar{L}^{\mathfrak{R}} \hat{x}^{\mathfrak{t}}(Z^{\mathfrak{t}}) + \bar{V}^{\mathfrak{R}} \hat{y}^{\mathfrak{t}}(Z^{\mathfrak{t}})) \\
&\vdots \\
\bar{N}^p \dot{Z}^p &= (\bar{L}^{\mathfrak{R}} \hat{x}^{p-1}(Z^{p-1}) + \bar{V}^{\mathfrak{S}} \hat{y}^{p+1}(Z^{p+1})) - (\bar{L}^{\mathfrak{R}} \hat{x}^p(Z^p) + \bar{V}^{\mathfrak{S}} \hat{y}^p(Z^p)) \\
&\vdots \\
\bar{N}^{\mathfrak{f}} \dot{Z}^{\mathfrak{f}} &= (\bar{L}^{\mathfrak{R}} \hat{x}^{\mathfrak{f}-1}(Z^{\mathfrak{f}-1}) + \bar{V}^{\mathfrak{S}} \hat{y}^{\mathfrak{f}+1}(Z^{\mathfrak{f}+1})) - (\bar{L}^{\mathfrak{S}} \hat{x}^{\mathfrak{f}}(Z^{\mathfrak{f}}) + \bar{V}^{\mathfrak{R}} \hat{y}^{\mathfrak{f}}(Z^{\mathfrak{f}})) + \bar{F} Z^F \\
&\vdots \\
\bar{N}^p \dot{Z}^p &= (\bar{L}^{\mathfrak{S}} \hat{x}^{p-1}(Z^{p-1}) + \bar{V}^{\mathfrak{S}} \hat{y}^{p+1}(Z^{p+1})) - (\bar{L}^{\mathfrak{S}} \hat{x}^p(Z^p) + \bar{V}^{\mathfrak{S}} \hat{y}^p(Z^p)) \\
&\vdots \\
\bar{N}^{\mathfrak{b}} \dot{Z}^{\mathfrak{b}} &= (\bar{L}^{\mathfrak{S}} \hat{x}^{\mathfrak{b}-1}(Z^{\mathfrak{b}-1}) + \bar{V}^{\mathfrak{S}} Z^{\mathfrak{q}}) - (\bar{L}^{\mathfrak{S}} \hat{x}^{\mathfrak{b}}(Z^{\mathfrak{b}}) + \bar{V}^{\mathfrak{S}} \hat{y}^{\mathfrak{b}}(Z^{\mathfrak{b}})) \\
\bar{N}^{\mathfrak{q}} \dot{Z}^{\mathfrak{q}} &= \bar{V}^{\mathfrak{S}} \hat{x}^{\mathfrak{b}}(Z^{\mathfrak{b}}) - \bar{V}^{\mathfrak{S}} Z^{\mathfrak{q}} \\
\bar{L}^{\mathfrak{S}} &= \bar{L}^{\mathfrak{R}} + \bar{F}^{\mathsf{L}} \\
\bar{V}^{\mathfrak{R}} &= \bar{V}^{\mathfrak{S}} + \bar{F}^{\mathsf{V}}
\end{aligned} \tag{3.18}$$

Les termes $\bar{F}^{\mathsf{L}}$ et $\bar{F}^{\mathsf{V}}$ sont les débits liquide et vapeur de l'alimentation, si l'alimentation est à une énergie d'équilibre (les deux dernières équations changent si ce n'est pas le cas).

Le modèle (2.1) du chapitre 2 en est un cas particulier avec un mélange binaire et en négligeant les rétentions vapeur. Les équations de (2.1) sont écrites avec la fraction du constituant léger. Les notations de (2.1) correspondent à $\bar{N}^{\mathsf{V}} = 0$ et $Z = X$, la fonction k correspond à $\hat{y}$

Nous étudions le modèle (3.18) au chapitre suivant.

3.5 Rappel des notations.

c	nombre de constituants
N	rétention totale de matière (vecteur, par constituant) [mol]
U	rétention totale d'énergie [J]
Ω	volume dans l'étage [m^3]
L	débit liquide quittant l'étage (vecteur, par constituant) [mol/s]
V	débit vapeur quittant l'étage (vecteur, par constituant) [mol/s]
X	composition liquide (vecteur, par constituant) [adimensionnel]
Y	composition vapeur (vecteur, par constituant) [adimensionnel]
Z	composition (vecteur, par constituant) [adimensionnel]

T	température commune des phases [K]
P	pression commune des phases [Pa]
μ	potentiels chimiques (vecteur, par constituant) [adimensionnel]
Γ	débit volumique quittant l'étage [m ^{3} /s]
H	débit d'enthalpie quittant l'étage [W]
u	énergie interne par unité de matière [J/mol]
h	enthalpie par unité de matière [J/mol]
ω	volume par unité de matière [m ^{3} /mol]
Σ	fonction hydrodynamique
$\bullet^{\mathrm{L}}$	grandeur liquide
$\bullet^{\mathrm{V}}$	grandeur vapeur
$\bar{\bullet}$	grandeur complète (somme des termes partiels)

Chapitre 4

Étude des régimes stationnaires du modèle multiconstituants.

Nous étudions ici le modèle de colonne à débits uniformes (3.18) avec un mélange avec plus de deux constituants.

$$
\begin{aligned}
\bar{N}^c \dot{Z}^c &= \bar{V}^{\mathfrak{R}} \hat{y}^t(Z^t) - \bar{L}^{\mathfrak{R}} Z^c - (\bar{V}^{\mathfrak{R}} - \bar{L}^{\mathfrak{R}}) Z^c \\
\bar{N}^t \dot{Z}^t &= (\bar{L}^{\mathfrak{R}} Z^c + \bar{V}^{\mathfrak{R}} \hat{y}^{t+1}(Z^{t+1})) - (\bar{L}^{\mathfrak{R}} \hat{x}^t(Z^t) + \bar{V}^{\mathfrak{R}} \hat{y}^t(Z^t)) \\
&\vdots \\
\bar{N}^p \dot{Z}^p &= (\bar{L}^{\mathfrak{R}} \hat{x}^{p-1}(Z^{p-1}) + \bar{V}^{\mathfrak{S}} \hat{y}^{p+1}(Z^{p+1})) - (\bar{L}^{\mathfrak{R}} \hat{x}^p(Z^p) + \bar{V}^{\mathfrak{S}} \hat{y}^p(Z^p)) \\
&\vdots \\
\bar{N}^f \dot{Z}^f &= (\bar{L}^{\mathfrak{R}} \hat{x}^{f-1}(Z^{f-1}) + \bar{V}^{\mathfrak{S}} \hat{y}^{f+1}(Z^{f+1})) - (\bar{L}^{\mathfrak{S}} \hat{x}^f(Z^f) + \bar{V}^{\mathfrak{R}} \hat{y}^f(Z^f)) + \bar{F} Z^F \\
&\vdots \\
\bar{N}^p \dot{Z}^p &= (\bar{L}^{\mathfrak{S}} \hat{x}^{p-1}(Z^{p-1}) + \bar{V}^{\mathfrak{S}} \hat{y}^{p+1}(Z^{p+1})) - (\bar{L}^{\mathfrak{S}} \hat{x}^p(Z^p) + \bar{V}^{\mathfrak{S}} \hat{y}^p(Z^p)) \\
&\vdots \\
\bar{N}^b \dot{Z}^b &= (\bar{L}^{\mathfrak{S}} \hat{x}^{b-1}(Z^{b-1}) + \bar{V}^{\mathfrak{S}} Z^q) - (\bar{L}^{\mathfrak{S}} \hat{x}^b(Z^b) + \bar{V}^{\mathfrak{S}} \hat{y}^b(Z^b)) \\
\bar{N}^q \dot{Z}^q &= \bar{V}^{\mathfrak{S}} \hat{x}^b(Z^b) - \bar{V}^{\mathfrak{S}} Z^q
\end{aligned}
\tag{4.1}
$$

Les débits $\bar{L}^{\mathfrak{R}}$, $\bar{L}^{\mathfrak{S}}$, $\bar{V}^{\mathfrak{R}}$, $\bar{V}^{\mathfrak{S}}$ et $\bar{F}$ sont constants.

Les résultats connus tels que l'unicité du point stationnaire et sa stabilité [45, 46] portent sur un modèle binaire. Nous avons rappelé les démonstrations au chapitre 2. Elles reposent sur la caractérisation de l'équilibre thermodynamique par une fonction croissante reliant la fraction de l'un des constituants dans les deux phases, dite fonction d'équilibre.

On constate numériquement que beaucoup modèles de colonnes d'hydrocarbures ont un point stationnaire unique même avec plus de deux constituants. Nous étudions cela dans la suite du chapitre. L'unicité est une étape préliminaire à l'étude de la stabilité dynamique. Notre contribution se limite à l'étude du point stationnaire. La stabilité reste un problème ouvert.

4.1 Position du problème.

Les équations du point stationnaire de (4.1) ont la même forme que celles du modèle binaire (2.1) du chapitre 2, mais les compositions appartiennent à un autre espace. Les démonstrations dans le cas binaire reposent sur la stricte croissance de la fonction d'équilibre k La stricte croissance sert à trois niveaux: la fonction est bijective, les fonction composées et les barycentres à coefficients positifs restent strictement croissants.

Nous cherchons à étendre ces résultats au cas à plus de deux constituants. Nous montrons que le point stationnaire de (4.1) est unique sous une hypothèse sur la fonction donnant la composition à un étage en fonction de la composition au soutirage. Cette hypothèse est vérifiée en pratique et nous la justifions dans le cas du modèle à volatilités relatives constantes avec 3 constituants. Nous donnons également une démonstration de l'inversion de la relation d'équilibre entre les compositions X et Y qui généralise la fonction $Y = k(X)$ du cas binaire.

4.2 Les fonctions entre compositions.

A un état d'équilibre, la **volatilité** du constituant $a \in \mathbf{C}$ est le rapport Y_a/X_a La **séparation** entre les constituants a et $b \in \mathbf{C}$ est le rapport des volatilités, soit $(Y_a X_b)/(Y_b X_a)$, qui est supérieur à 1 si a est plus léger que b Pour de nombreux mélanges, la volatilité a une limite finie strictement positive quand X_a ou Y_a tend vers 0. Pour les mélanges qui nous intéressent en distillation, les séparations sont assez proches de 1 , vu qu'il faut répéter l'équilibre thermodynamique sur de nombreux étages pour obtenir une séparation importante: les volatilités sont assez proches et les constituants se trouvent en quantité comparable dans les deux phases. On peut construire les modèles avec un mélange contenant exactement un certain ensemble de constituants et négligeant les autres. Nous étudions ici quelles propriétés ceci implique pour une relation entre compositions.

Une **composition** Z est une suite des **fractions** $(Z_a)_{a\in\mathbf{C}}$ des constituants. Par définition $\sum_{a\in\mathbf{C}} Z_a = 1$, et, puisqu'une quantité de matière est toujours positive, pour tout constituant $a \in \mathbf{C}$, $Z_a > 0$ Les compositions évoluent dans un **simplexe**, que nous notons $\mathbb{S}(\mathbf{C})$

Le simplexe $\mathbb{S}(\mathbf{C})$ est borné, ouvert relativement à l'hyperplan $\sum_{a\in\mathbf{C}} Z_a = 1$ de $\mathbb{R}^{\mathbf{C}}$, convexe et simplement connexe. Il est de dimension $\mathbf{c} - 1$ — les $(Z_a)_{a\in\mathbf{C}}$ sont des coordonnées **barycentriques** et ne peuvent pas servir de coordonnées euclidiennes. Un choix de coordonnées simple est de prendre toutes les fractions sauf une: $\mathbf{z} = (Z_a)_{a\in\mathbf{C}^*}$, où $\mathbf{C}^*$ égale $\mathbf{C}$ moins un constituant — nous notons les coordonnées en gras. Dans ces coordonnées, le simplexe $\mathbb{S}(\mathbf{C})$ est le domaine $\{\mathbf{z} \in \mathbb{R}^{\mathbf{C}^*}; \text{pour } a \in \mathbf{C}^*, \mathbf{z}_a > 0, \text{et } \sum_{a\in\mathbf{C}^*} \mathbf{z}_a < 1\}$

Définition 4.1 *Nous appelons* **sous-simplexe** *de* $\mathbb{S}(\mathbf{C})$ *tout simplexe* $\mathbb{S}(c)$ *pour une partie* c *stricte non vide de* $\mathbf{C}$

Les sommets du simplexe correspondent aux compositions pour un constituant pur: nous notons par exemple (a) le sommet pour le constituant a pur: $Z_a = 1$ et les autres Z_b

sont nuls. Le point (a) est aussi le sous-simplexe $\mathbb{S}(\{a\})$ pour le seul constituant $a \in \mathbf{C}$ Le bord $\partial\mathbb{S}(\mathbf{C})$ correspond aux compositions telles que certaines fractions sont nulles: il est la réunion de tous les sous-simplexes de $\mathbb{S}(\mathbf{C})$ Le simplexe fermé, c'est-à-dire y compris le bord, est noté $\bar{\mathbb{S}}(\mathbf{C})$

Limiter un mélange à un ensemble déterminé de constituants signifie qu'on peut négliger dans le mélange réel l'effet de tous les autres constituants, qui s'y trouvent de toute façon, même si c'est en quantité infime: un simplexe $\mathbb{S}(\mathbf{C})$ peut toujours être vu comme le sous-simplexe d'un ensemble de constituants plus grand. Cela signifie qu'on doit supposer que les potentiels chimiques μ sont C^1 dans le domaine d'existence de chaque phase jusqu'au bord du simplexe.

Nous rassemblons la propriété sur la présence simultanée des constituants dans les deux phases et celle sur la dérivabilité dans la définition suivante.

Définition 4.2 *Nous appelons fonction* **simplexe-relative** *de classe* C^k *une fonction définie du simplexe ouvert dans lui-même et de chaque sous-simplexe dans lui-même, qui est* C^k *sur le simplexe fermé.*

Une fonction est C^k sur un fermé si elle est prolongeable en une fonction C^k sur un voisinage du fermé. Les fonctions qu'on rencontre en thermodynamique sont définies en pratique sur les fractions $(Z_a)_{a\in\mathbf{C}}$, c'est-à-dire sur un domaine de $\mathbb{R}^{\mathbf{C}}$ Il suffit de vérifier qu'elles appliquent chaque fraction nulle sur la fraction nulle pour le même constituant, et qu'elles sont prolongeables avec la même classe C^k à un voisinage de $\mathbb{S}(\mathbf{C})$ dans $\mathbb{R}^{\mathbf{C}}$, c'est-à-dire pour $\sum_{a\in\mathbf{C}} Z_a$ légèrement différent de 1 et pour des fractions légèrement négatives.

La composée de fonctions simplexe-relatives, le barycentre à coefficients positifs de fonctions simplexe-relatives et l'inverse d'une bijection simplexe-relative sont simplexe-relatifs. Nous construisons dans la suite des fonctions simplexe-relatives comme composées et barycentres de fonctions d'équilibre thermodynamique et de l'identité. Une fonction d'équilibre $X \mapsto Y$ ou $Y \mapsto X$ pour un mélange d'hydrocarbures est simplexe-relative C^1 : elle est construite par inversion de l'équation d'équilibre (3.10) où les potentiels chimiques μ sont C^1 , ce qui fait qu'elle est C^1 à l'intérieur du simplexe; l'hypothèse que les volatilités ont une limite finie strictement positive quand les fractions tendent vers 0 fait que la fonction d'équilibre applique chaque sous-simplexe sur lui-même et qu'elle est C^1 jusqu'au bord du simplexe.

La notion de fonction simplexe-relative généralise la description des mélanges binaires: le simplexe est alors un segment, identifié à $]0,1[$ par le choix de la coordonnée comme la fraction de l'un des constituants. Les constituants purs correspondent aux coordonnées 0 et 1 , et une fonction f est simplexe-relative si elle est définie de $[0,1]$ vers lui-même de telle sorte que $f(0) = 0$ et $f(1) = 1$

Dans la suite, nous supposons que l'équilibre thermodynamique existe pour toutes les compositions à la pression donnée, et qu'il définit un difféomorphisme entre X et Y dans le simplexe. Nous écrivons $Y = y(X)$ et $X = x(Y)$ en sous-entendant toujours la pression de l'étage, les fonctions x et y étant simplexe-relatives. Nous donnons au paragraphe 4.6 une démonstration sous des hypothèses qui s'appliquent aux hydrocarbures.

4.3 Le point stationnaire.

Proposition 4.1 *Si l'équilibre est simplexe-relatif, le modèle dynamique de colonne* (4.1) *possède un point stationnaire.*

Nous appliquons le théorème du point fixe de Brouwer au champ engendré par (4.1). Le champ est défini sur $\mathbb{S}(\mathbf{C})^{\mathbf{p}}$, où $\mathbf{p}$ est le nombre d'étages. Il suffit de montrer qu'il est rentrant sur le bord de $\mathbb{S}(\mathbf{C})^{\mathbf{p}}$

Nous supposons que les fonctions $\hat{x}^p$ et $\hat{y}^p$ sont simplexe-relatives. Si N^p se trouve sur le bord de $\mathbb{S}(\mathbf{C})$, il se trouve sur un sous-simplexe $\mathbb{S}(c)$ pour c une partie stricte non vide de $\mathbf{C}$; $\hat{x}^p(N^p)$ et $\hat{y}^p(N^p)$ s'y trouvent également. Dans ce cas, le champ d'un étage intermédiaire peut être réécrit

$$\begin{aligned} & (\bar{L}\hat{x}^{p-1}(Z^{p-1}) + \bar{V}\hat{y}^{p+1}(Z^{p+1})) - (\bar{L}\hat{x}^{p}(Z^{p}) + \bar{V}\hat{y}^{p}(Z^{p})) \\ = \quad & \bar{L}(\hat{x}^{p-1}(N^{p-1}) - \hat{x}^{p}(N^{p})) + \bar{V}(\hat{y}^{p+1}(N^{p+1}) - \hat{y}^{p}(N^{p})) \end{aligned}$$

qui est une somme de produits d'un facteur positif et d'un vecteur rentrant. En tenant compte de $\bar{F} = \bar{L}^{\mathfrak{R}} + \bar{V}^{\mathfrak{S}} - \bar{L}^{\mathfrak{S}} - \bar{V}^{\mathfrak{R}}$, le champ de l'étage d'alimentation

$$\begin{aligned} & (\bar{L}^{\mathfrak{R}}\hat{x}^{\mathfrak{f}-1}(Z^{\mathfrak{f}-1}) + \bar{V}^{\mathfrak{S}}\hat{y}^{\mathfrak{f}+1}(Z^{\mathfrak{f}+1})) - (\bar{L}^{\mathfrak{S}}\hat{x}^{\mathfrak{f}}(Z^{\mathfrak{f}}) + \bar{V}^{\mathfrak{R}}\hat{y}^{\mathfrak{f}}(Z^{\mathfrak{f}})) + \bar{F}Z^{F} \\ = \quad & \bar{L}^{\mathfrak{R}}(\hat{x}^{\mathfrak{f}-1}(Z^{\mathfrak{f}-1}) - \hat{x}^{\mathfrak{f}}(Z^{\mathfrak{f}})) + \bar{V}^{\mathfrak{S}}(\hat{y}^{\mathfrak{f}+1}(Z^{\mathfrak{f}+1}) - \hat{y}^{\mathfrak{f}}(Z^{\mathfrak{f}})) \\ & + (\bar{L}^{\mathfrak{S}} - \bar{L}^{\mathfrak{R}})\Big(Z^{F} - \hat{x}^{\mathfrak{f}}(Z^{\mathfrak{f}})\Big) + (\bar{V}^{\mathfrak{R}} - \bar{V}^{\mathfrak{S}})\Big(Z^{F} - \hat{y}^{\mathfrak{f}}(Z^{\mathfrak{f}})\Big) \end{aligned}$$

s'écrit sous la même forme de somme de vecteurs rentrants.

La composante du champ est rentrante sur le simplexe $\mathbb{S}(\mathbf{C})$ de chaque étage, donc aussi sur $\mathbb{S}(\mathbf{C})^{\mathbf{p}}$ □

Les variables X et Y sont plus commodes pour étudier le point stationnaire puisque les rétentions des étages font intervenir inutilement les rétentions complètes des phases. Sur la cascade du ballon-condenseur $\mathfrak{t}$ au ballon-rebouilleur $\mathfrak{b}$, les bilans statiques s'écrivent

$$\begin{aligned} 0 &= \bar{V}^{\mathfrak{R}}Y^{\mathfrak{t}} - \bar{V}^{\mathfrak{R}}Z^{\mathfrak{c}} \\ 0 &= \bar{L}^{\mathfrak{R}}Z^{\mathfrak{c}} + \bar{V}^{\mathfrak{R}}Y^{\mathfrak{t}+1} - \bar{L}^{\mathfrak{R}}X^{\mathfrak{t}} - \bar{V}^{\mathfrak{R}}Y^{\mathfrak{t}} \\ &\vdots \\ 0 &= \bar{L}^{\mathfrak{R}}X^{p-1} + \bar{V}^{\mathfrak{R}}Y^{p+1} - \bar{L}^{\mathfrak{R}}X^{p} - \bar{V}^{\mathfrak{R}}Y^{p} \qquad p \in]\mathfrak{f}, \mathfrak{t}[\\ &\vdots \\ 0 &= \bar{L}^{\mathfrak{R}}X^{\mathfrak{f}-1} + \bar{V}^{\mathfrak{S}}Y^{\mathfrak{f}+1} - \bar{L}^{\mathfrak{S}}X^{\mathfrak{f}} - \bar{V}^{\mathfrak{R}}Y^{\mathfrak{f}} + \bar{F}Z^{F} \\ &\vdots \\ 0 &= \bar{L}^{\mathfrak{S}}X^{p-1} + \bar{V}^{\mathfrak{S}}Y^{p+1} - \bar{L}^{\mathfrak{S}}X^{p} - \bar{V}^{\mathfrak{S}}Y^{p} \qquad p \in]\mathfrak{b}, \mathfrak{f}[\\ &\vdots \\ 0 &= \bar{L}^{\mathfrak{S}}X^{\mathfrak{b}-1} + \bar{V}^{\mathfrak{S}}Z^{\mathfrak{q}} - \bar{L}^{\mathfrak{S}}X^{\mathfrak{b}} - \bar{V}^{\mathfrak{S}}Y^{\mathfrak{b}} \\ 0 &= \bar{V}^{\mathfrak{S}}X^{\mathfrak{b}} - \bar{V}^{\mathfrak{S}}Z^{\mathfrak{q}} \\ Y^{p} &= y^{p}(X^{p}) \qquad p \in [\mathfrak{b}, \mathfrak{t}] \end{aligned} \tag{4.2}$$

On trouve $Z^{\mathfrak{c}} = Y^{\mathfrak{t}}$ et $Z^{\mathfrak{q}} = X^{\mathfrak{b}}$ En sommant les bilans dans chaque section successivement à partir de l'extrémité, le système se simplifie en

$$\begin{aligned}
(\bar{V}^{\mathfrak{R}} - \bar{L}^{\mathfrak{R}})Y^{\mathfrak{t}} &= \bar{V}^{\mathfrak{R}}Y^{p+1} - \bar{L}^{\mathfrak{R}}X^{p} \qquad p \in]\mathfrak{f}, \mathfrak{t}] \\
&\vdots \\
\bar{F}Z^{F} &= (\bar{V}^{\mathfrak{R}} - \bar{L}^{\mathfrak{R}})Y^{\mathfrak{t}} + (\bar{L}^{\mathfrak{S}} - \bar{V}^{\mathfrak{S}})X^{\mathfrak{b}} \\
&\vdots \\
(\bar{L}^{\mathfrak{S}} - \bar{V}^{\mathfrak{S}})X^{\mathfrak{b}} &= \bar{L}^{\mathfrak{S}}X^{p-1} - \bar{V}^{\mathfrak{S}}Y^{p} \qquad p \in [\mathfrak{b}, \mathfrak{f}[\\
Y^{p} &= y^{p}(X^{p}) \qquad p \in [\mathfrak{b}, \mathfrak{t}]
\end{aligned} \tag{4.3}$$

et donne avec les ratios $r^{\mathfrak{R}} = \bar{L}^{\mathfrak{R}}/\bar{V}^{\mathfrak{R}}$, $r^{\mathfrak{S}} = \bar{V}^{\mathfrak{S}}/\bar{L}^{\mathfrak{S}}$

$$\begin{aligned}
Y^{p+1} &= (1 - r^{\mathfrak{R}})Y^{\mathfrak{t}} + r^{\mathfrak{R}}x^{p}(Y^{p}) \qquad p \in]\mathfrak{f}, \mathfrak{t}] \\
&\vdots \\
Z^{F} &= \left((\bar{V}^{\mathfrak{R}} - \bar{L}^{\mathfrak{R}})Y^{\mathfrak{t}} + (\bar{L}^{\mathfrak{S}} - \bar{V}^{\mathfrak{S}})X^{\mathfrak{b}}\right)/\bar{F} \\
&\vdots \\
X^{p-1} &= (1 - r^{\mathfrak{S}})X^{\mathfrak{b}} + r^{\mathfrak{S}}y^{p}(X^{p}) \qquad p \in [\mathfrak{b}, \mathfrak{f}[\\
Y^{p} &= y^{p}(X^{p}) \qquad p \in [\mathfrak{b}, \mathfrak{t}]
\end{aligned} \tag{4.4}$$

Avec les fonctions définies par

$$\begin{aligned}
\Xi^{p-1} &= (1 - r^{\mathfrak{S}})I + r^{\mathfrak{S}}y^{p} \circ \Xi^{p} \quad , \quad \Xi^{\mathfrak{b}} = I \\
\Upsilon^{p+1} &= (1 - r^{\mathfrak{R}})I + r^{\mathfrak{R}}x^{p} \circ \Upsilon^{p} \quad , \quad \Upsilon^{\mathfrak{t}} = I \quad ,
\end{aligned} \tag{4.5}$$

I étant l'identité, le système se résume à

$$\begin{aligned}
\Upsilon^{\mathfrak{f}}(Y^{\mathfrak{t}}) &= y^{\mathfrak{f}}(\Xi^{\mathfrak{f}}(X^{\mathfrak{b}})) \\
Z^{F} &= \left((\bar{V}^{\mathfrak{R}} - \bar{L}^{\mathfrak{R}})Y^{\mathfrak{t}} + (\bar{L}^{\mathfrak{S}} - \bar{V}^{\mathfrak{S}})X^{\mathfrak{b}}\right)/\bar{F}
\end{aligned} \tag{4.6}$$

Les fonctions Ξ et Υ sont simplexe-relatives et continûment dérivables: Ξ^{p-1} est un barycentre de l'identité et de la composée $y^{p} \circ \Xi^{p}$, qui sont simplexe-relatives et continûment dérivables par itération, $\Xi^{\mathfrak{b}}$ étant l'identité — la même chose vaut pour les Υ

Théorème 4.1 *Si l'équilibre est simplexe-relatif et si les fonctions Ξ^{p} et Υ^{p} ont des jacobiens à valeurs propres distinctes en tout point du simplexe, elles sont inversibles. Si les fonctions $(\Upsilon^{p})^{-1} \circ y^{p} \circ \Xi^{p}$ ont également des jacobiens à valeurs propres distinctes en tout point, la solution du modèle statique* (4.2) *est unique.*

Preuve. Nous montrons que toutes les compositions sont reliées à la composition de l'alimentation par des difféomorphismes, c'est-à-dire des bijections différentiables d'inverse différentiable.

Lemme 4.1 *Aux sommets du simplexe, le jacobien d'une fonction simplexe-relative continûment dérivable est diagonalisable dans $\mathbb{R}$ de valeurs propres positives.*

Soit f une fonction simplexe-relative dont nous voulons calculer le jacobien au sommet (a) La restriction de f au segment $[(a),(b)]$ pour un autre constituant $b \in \mathbf{C}-\{a\}$ est une fonction de de $[(a),(b)]$ dans lui-même qui laisse (a) et (b) invariants. Autrement dit, le jacobien $\nabla f((a))$ a les $\mathbf{c}-1$ vecteurs propres $(b)-(a), b \in \mathbf{C}-\{a\}$ La valeur propre associée à $[(a),(b)]$ se calcule comme la dérivée de la restriction de f à $[(a),(b)]$, qui peut être vue comme une fonction d'une variable réelle, en identifiant $[(a),(b)]$ au segment réel $[0,1]$ La valeur propre en (a) est positive parce que $[(a),(b)]$ est appliqué dans lui-même. □

Montrons par itération que les Ξ^p sont des difféomorphismes. $\Xi^{\mathfrak{b}}$ est l'identité. Supposons que Ξ^p est un difféomorphisme. La fonction $y^p \circ \Xi^p$ est un difféomorphisme comme composée de deux difféomorphismes; le déterminant de son jacobien ne s'annule donc pas. Comme $y^p \circ \Xi^p = (\Xi^{p-1} - (1-r^{\mathfrak{S}})I)/r^{\mathfrak{S}}$, les valeurs propres du jacobien de $y^p \circ \Xi^p$ sont également distinctes. Elles sont partout réelles puisqu'elles sont réelles aux sommets: il devrait y en avoir deux réelles égales s'il y en avait des complexes conjuguées à l'intérieur du simplexe. Elles sont partout réelles strictement positives puisqu'elles sont réelles positives aux sommets et puisque le déterminant du jacobien ne s'annule pas. Le jacobien de Ξ^{p-1} a donc aussi des valeurs propres réelles strictement positives, et c'est un difféomorphisme d'après le théorème **A.2**. Par itération, les Ξ^p sont des difféomorphismes.

Le même raisonnement permet de montrer que les fonctions Υ^p sont des difféomorphismes. Le système (4.6) peut s'écrire

$$Z^F = \left((\bar{V}^{\mathfrak{R}} - \bar{L}^{\mathfrak{R}})((\Upsilon^{\mathfrak{f}})^{-1} \circ y^{\mathfrak{f}} \circ \Xi^{\mathfrak{f}})(X^{\mathfrak{b}}) + (\bar{L}^{\mathfrak{S}} - \bar{V}^{\mathfrak{S}})X^{\mathfrak{b}}\right)/\bar{F}$$

La fonction $(\Upsilon^{\mathfrak{f}})^{-1} \circ y^{\mathfrak{f}} \circ \Xi^{\mathfrak{f}}$ est un difféomorphisme comme composée de difféomorphismes. Si les valeurs propres de son jacobien sont partout distinctes, elles sont strictement positives d'après le même raisonnement que pour les Ξ^p Les valeurs propres du jacobien de $X^{\mathfrak{b}} \mapsto Z^F$ sont strictement positives aussi, et cette fonction est un difféomorphisme d'après le théorème **A.2**.

On a ainsi les difféomorphismes

$$Z^F \longleftrightarrow X^{\mathfrak{b}} \longleftrightarrow Y^{\mathfrak{t}} \quad , \quad X^{\mathfrak{b}} \longleftrightarrow X^p, p = \mathfrak{f}..\mathfrak{b} \quad , \quad Y^{\mathfrak{t}} \longleftrightarrow Y^p, p = \mathfrak{t}..\mathfrak{f}$$

Toutes les compositions de la colonne sont reliées à la composition d'alimentation par des difféomorphismes. □

L'hypothèse que les valeurs propres des jacobiens sont distinctes se rattache au fait que les volatilités relatives des mélanges tels que les mélanges d'hydrocarbures varient peu avec la composition, en particulier que les constituants se rangent toujours dans le même ordre du lourd au léger. On constate en pratique qu'elle est vérifiée avec des modèles thermodynamiques de mélanges d'hydrocarbures: les rapports entre les valeurs propres des jacobiens des Ξ^p et des Υ^p augmentent quand p s'écarte de l'extrémité $\mathfrak{b}$ ou $\mathfrak{t}$ Nous illustrons cela en calculant les jacobiens des différentes fonctions aux sommets du simplexe et en donnant un exemple au paragraphe 4.5 dans le cas des volatilités relatives constantes.

4.4 Jacobiens aux sommets du simplexe.

Pour calculer la valeur propre de $Z^F \mapsto X^{\mathfrak{b}}$ au sommet a associée à $[(a),(b)]$, nous négligeons la dépendance de la fonction d'équilibre y en fonction de la pression: les formules seront plus simples à interpréter si la fonction y est la même sur tous les étages. Nous identifions à tour de rôle les arêtes $[(a),(b)]$ ($b \neq a$) à $[0,1]$ Nous notons la dérivée sur $[0,1]$ par un prime.

Nous notons $k_{(b)} = y'(0)$ la valeur propre de ∇y en (a) associée à $[(a),(b)]$ En dérivant (4.5) au point 0 (le sommet a), il vient

$$\Xi^{p-1\prime}(0) = (1 - r^{\mathfrak{S}}) + r^{\mathfrak{S}} k_{(b)} \Xi^{p\prime}(0)$$

On trouve par itération

$$\Xi^{\mathfrak{f}\prime}(0) = (r^{\mathfrak{S}} k_{(b)})^{\mathfrak{b}-\mathfrak{f}} + (r^{\mathfrak{S}} k_{(b)})^{\mathfrak{b}-\mathfrak{f}-1}(1 - r^{\mathfrak{S}}) + \cdots + (r^{\mathfrak{S}} k_{(b)})(1 - r^{\mathfrak{S}}) + (1 - r^{\mathfrak{S}})$$

La fonction

$$K^{\mathfrak{S}} : \quad k \mapsto (r^{\mathfrak{S}} k)^{\mathfrak{b}-\mathfrak{f}} + (r^{\mathfrak{S}} k)^{\mathfrak{b}-\mathfrak{f}-1}(1 - r^{\mathfrak{S}}) + \cdots (r^{\mathfrak{S}} k)(1 - r^{\mathfrak{S}}) + (1 - r^{\mathfrak{S}})$$

est strictement croissante. Les valeurs propres de $\nabla \Xi^{\mathfrak{f}}$ à un sommet du simplexe se classent dans le même ordre que celles de ∇y — si la valeur propre de ∇y associée à $[(a),(b)]$ est supérieure à celle associée à $[(a),(c)]$, il en est de même pour celles de $\nabla \Xi^{\mathfrak{f}}$

Un calcul similaire montre que les valeurs propres de $\nabla \Upsilon^{\mathfrak{f}}$ à un sommet du simplexe se calculent par la fonction

$$K^{\mathfrak{R}} : \quad k \mapsto (r^{\mathfrak{R}}/k)^{\mathfrak{f}-\mathfrak{t}} + (r^{\mathfrak{R}}/k)^{\mathfrak{f}-\mathfrak{t}-1}(1 - r^{\mathfrak{R}}) + \cdots (r^{\mathfrak{R}}/k)(1 - r^{\mathfrak{R}}) + (1 - r^{\mathfrak{R}}) \quad ,$$

qui est strictement décroissante: les valeurs propres se classent dans l'ordre inverse de celles de ∇y

Sur l'arête $[(a),(b)]$ identifiée à $[0,1]$, on calcule

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}Z^F}{\mathrm{d}X^{\mathfrak{b}}}(0) &= \frac{1}{\bar{F}}\left((\bar{V}^{\mathfrak{R}} - \bar{L}^{\mathfrak{R}})\frac{\mathrm{d}Y^{\mathfrak{t}}}{\mathrm{d}X^{\mathfrak{b}}}(0) + (\bar{L}^{\mathfrak{S}} - \bar{V}^{\mathfrak{S}})\right) \\
&= \frac{1}{\bar{F}}\left((\bar{V}^{\mathfrak{R}} - \bar{L}^{\mathfrak{R}})\frac{\mathrm{d}Y^{\mathfrak{t}}}{\mathrm{d}Y^{\mathfrak{f}}}(0)\frac{\mathrm{d}Y^{\mathfrak{f}}}{\mathrm{d}X^{\mathfrak{f}}}(0)\frac{\mathrm{d}X^{\mathfrak{f}}}{\mathrm{d}X^{\mathfrak{b}}}(0) + (\bar{L}^{\mathfrak{S}} - \bar{V}^{\mathfrak{S}})\right) \\
&= \frac{1}{\bar{F}}\left((\bar{V}^{\mathfrak{R}} - \bar{L}^{\mathfrak{R}})kK^{\mathfrak{S}}/K^{\mathfrak{R}} + (\bar{L}^{\mathfrak{S}} - \bar{V}^{\mathfrak{S}})\right) \quad ,
\end{aligned}$$

qui est une fonction strictement croissante de k Aux sommets du simplexe, les valeurs propres du jacobien de $X^{\mathfrak{b}} \mapsto Z^F$ se classent comme celles du jacobien de y ; en particulier, elles sont distinctes si celles du jacobien de y le sont.

4.5 Avec les volatilités relatives constantes.

Proposition 4.2 *Si les volatilités relatives* $\dfrac{X_a Y_b}{Y_a X_b}$ *à l'équilibre pour* $a, b \in \mathbf{C}$ *sont indépendantes des compositions, le jacobien* $\mathrm{d}\mathbf{y}/\mathrm{d}\mathbf{x}$ *est diagonalisable à valeurs propres réelles positives distinctes.*

La démonstration est rappelée au paragraphe A.4.

On observe numériquement que les jacobiens des fonctions Ξ et Υ sont également diagonalisables de spectre strictement positif. C'est vrai en particulier si les x^p et les y^p ont les volatilités relatives constantes quand le ratio $r = 1$: Ξ^p est la composée des $y^q, q = \mathfrak{b}..p-1$ et vérifie

$$\frac{X_a^p X_b^\mathfrak{b}}{X_a^\mathfrak{b} X_b^p} = \prod_{q=\mathfrak{b}..p-1} \frac{Y_a^q X_b^q}{X_a^q Y_b^q}$$

Ces expressions ne dépendent pas de la composition par hypothèse, ce qui fait que le jacobien $\mathrm{d}\mathbf{x}^p/\mathrm{d}\mathbf{x}^\mathfrak{b}$ a la même forme que les jacobiens $\mathrm{d}\mathbf{y}^q/\mathrm{d}\mathbf{x}^q$ et a donc aussi un spectre réel strictement positif. Cette propriété reste vraie pour un ratio suffisamment proche de 1

On sait que Ξ^p est inversible quand les volatilités des constituants sont les mêmes sur tous les étages. [8] Nous montrons cette propriété sur un mélange à 3 constituants quand les fonctions y^p ont seulement les volatilités relatives constantes classées dans le même ordre sur tous les étages.

Proposition 4.3 *Avec des équilibres à volatilités relatives constantes sur un mélange à trois constituants classés dans le même ordre de volatilités sur tous les étages, la fonction Ξ^p est bijective.*

Preuve. Nous représentons le mélange avec les 3 constituants numérotés $0..2$ dans l'ordre croissant de leur volatilité (réelle positive): les volatilités se classent $\alpha_0^p < \alpha_1^p < \alpha_2^p$ sur tous les étages p Dans le simplexe $\mathbb{S}(\{0,1,2\}) = \{\mathbf{x} \in \mathbb{R}^2, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 > 0, \mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_2 < 1\}$, la fonction d'équilibre s'exprime

$$y^p : \mathbf{x} \mapsto \mathbf{y} \quad , \quad \mathbf{y}_a = \alpha_a^p \mathbf{x}_a / A_\mathbf{x} \quad , \quad A_\mathbf{x} = \alpha_0^p + \textstyle\sum_{b=1..2}(\alpha_b^p - \alpha_0^p)\mathbf{x}_b \quad ,$$

et son jacobien vaut

$$\nabla y(\mathbf{x}) = \frac{1}{A_\mathbf{x}} \left[\alpha_i^p \delta_{i,j} - \mathbf{y}_i(\alpha_j^p - \alpha_0^p)\right]_{i,j} \quad ,$$

où $\delta_{i,j}$ vaut 1 si $i = j$ et 0 sinon. Comme $0 < \mathbf{y}_i < 1$ et $\alpha_j^p > \alpha_0^p$, les termes diagonaux sont positifs, les autres négatifs.

Nous montrons maintenant par itération sur p que le jacobien de Ξ^p a un déterminant positif en tout point. Le quadrant $C = \{\mathbf{u} \in \mathbb{R}, \mathbf{u}_1 \geq 0, \mathbf{u}_2 \leq 0\}$ est stable par la multiplication par ∇y^p , vu que

$$\begin{aligned}
\nabla y^p(\mathbf{x})\mathbf{u} &= \frac{1}{A_\mathbf{x}} \left[\alpha_i^p \mathbf{u}_i - \mathbf{y}_i \textstyle\sum_j (\alpha_j^p - \alpha_0^p)\mathbf{u}_j\right]_i \\
&= \frac{1}{A_\mathbf{x}} \begin{bmatrix} \alpha_1^p \mathbf{u}_1 - \mathbf{y}_1((\alpha_1^p - \alpha_0^p)\mathbf{u}_1 + (\alpha_2^p - \alpha_0^p)\mathbf{u}_2) \\ \alpha_2^p \mathbf{u}_2 - \mathbf{y}_2((\alpha_1^p - \alpha_0^p)\mathbf{u}_1 + (\alpha_2^p - \alpha_0^p)\mathbf{u}_2) \end{bmatrix} \\
&= \frac{1}{A_\mathbf{x}} \begin{bmatrix} (\alpha_1^p(1-\mathbf{y}_1) + \alpha_0^p \mathbf{y}_1)\mathbf{u}_1 - \mathbf{y}_1(\alpha_2^p - \alpha_0^p)\mathbf{u}_2 \\ (\alpha_2^p(1-\mathbf{y}_2) + \alpha_0^p \mathbf{y}_2)\mathbf{u}_2 - \mathbf{y}_2(\alpha_1^p - \alpha_0^p)\mathbf{u}_1 \end{bmatrix} \quad ,
\end{aligned}$$

qui appartient visiblement au même quadrant C si $\mathbf{u}$ s'y trouve.

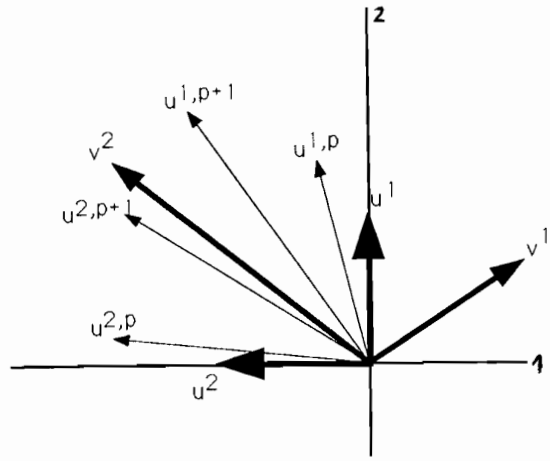


Figure 4.1: Le calcul itératif du jacobien de Ξ^p

Avec les vecteurs $\mathbf{u}^1 = \begin{bmatrix} 0 \\ -1 \end{bmatrix}$ et $\mathbf{u}^2 = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$ de C, nous formons une base $(\mathbf{u}^1, \mathbf{u}^2)$ de l'espace tangent au simplexe. Nous notons $\mathbf{u}^{a,p} = \nabla\Xi^p(\mathbf{x}^b)\mathbf{u}^a$, pour $a = 1, 2$; $\mathbf{u}^{a,b} = \nabla\Xi^b\mathbf{u}^a = \mathbf{u}^a \in C$; $\det(\mathbf{u}^1, \mathbf{u}^2) = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{vmatrix} = 1$ Nous montrons par itération sur p que $\mathbf{u}^{1,p}, \mathbf{u}^{2,p} \in C$ et que $\det(\mathbf{u}^{1,p}, \mathbf{u}^{2,p}) > 0$

En dérivant (4.5), il vient

$$\nabla\Xi^{p+1}(\mathbf{x}^b) \quad = \quad (1 - r^p)\mathbb{I} + r^p\nabla y^p(\mathbf{x}^p)\nabla\Xi^p(\mathbf{x}^b) \tag{4.7}$$

où $\mathbb{I}$ est la matrice identité de dimension 2, soit

$$\mathbf{u}^{a,p+1} \quad = \quad (1 - r^p)\mathbf{u}^a + r^p\nabla y^p(\mathbf{x}^p)\mathbf{u}^{a,p} \tag{4.8}$$

Le quadrant C est stable par ∇y^p, donc $\nabla y^p(\mathbf{x}^p)\mathbf{u}^{a,p} \in C$, et $\mathbf{u}^{a,p+1}$ appartient à C comme barycentre à coefficients positifs de vecteurs de C D'autre part,

$$\det(\mathbf{u}^{1,p+1}, \mathbf{u}^{2,p+1}) = \det\left((1 - r^p)\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} + r^p\nabla y^p(\mathbf{x}^p)[\mathbf{u}^{1,p} \quad \mathbf{u}^{2,p}]\right)$$

Puisque $\nabla y^p(\mathbf{x}^p)\mathbf{u}^{a,p} \in C$, $\nabla y^p(\mathbf{x}^p)[\mathbf{u}^{1,p} \quad \mathbf{u}^{2,p}]$ s'écrit $\begin{bmatrix} u_1^1 & u_1^2 \\ u_2^1 & u_2^2 \end{bmatrix}$ avec $u_1^a \geq 0$ et $u_2^a \leq 0$, on trouve que $\det(\mathbf{u}^{1,p+1}, \mathbf{u}^{2,p+1}) = r^p u_1^1 r^p u_2^2 - (r^p u_2^1 - (1 - r^p))(r^p u_1^2 + (1 - r^p)) > u_1^1 u_2^2 - u_2^1 u_1^2 = \det(\nabla y^p(\mathbf{x}^p)[\mathbf{u}^{1,p} \quad \mathbf{u}^{2,p}]) = \det\nabla y^p(\mathbf{x}^p)\det(\mathbf{u}^{1,p}, \mathbf{u}^{2,p}) > 0$

Finalement, comme

$$\det(\mathbf{u}^{1,p}, \mathbf{u}^{2,p}) = \det(\nabla\Xi^p(\mathbf{x}^b)\mathbf{u}^1, \nabla\Xi^p(\mathbf{x}^b)\mathbf{u}^2) = \det\nabla\Xi^p(\mathbf{x}^b)\det(\mathbf{u}^1, \mathbf{u}^2) \quad ,$$

on trouve que $\det\nabla\Xi^p(\mathbf{x}^b) \geq 0$ pour toute composition. □

L'hypothèse que $\alpha_1 < \alpha_2$ n'intervient pas directement dans la démonstration, mais le fait que $\alpha_1 \neq \alpha_2$ implique que les vecteurs propres $\mathbf{v}$ se placent dans les bons cadrans.

La figure 4.1 montre les calculs dans le plan. Les vecteurs propres de ∇y sont $\mathbf{v}^1$ et $\mathbf{v}^2$ Les vecteurs $\mathbf{u}^1$ et $\mathbf{u}^2$ se trouvent sur le bord de C, $\mathbf{u}^1$ à gauche de $\mathbf{u}^2$ vu de l'origine. A l'étape p, $\mathbf{u}^{1,p}$ et $\mathbf{u}^{2,p}$ se trouvent dans C, $\mathbf{u}^{1,p}$ à gauche de $\mathbf{u}^{2,p}$ Comme C est stable par ∇y et comme le jacobien ∇y^p a un déterminant positif, $\nabla y^p \mathbf{u}^{1,p}$ et $\nabla y^p \mathbf{u}^{2,p}$ restent dans C, $\nabla y^p \mathbf{u}^{1,p}$ à gauche de $\nabla y^p \mathbf{u}^{2,p}$ Les vecteurs $\mathbf{u}^{1,p+1}$ et $\mathbf{u}^{2,p+1}$ sont les barycentres avec $\mathbf{u}^1$ et $\mathbf{u}^2$, et se trouvent également dans C, $\mathbf{u}^{1,p+1}$ à gauche de $\mathbf{u}^{2,p+1}$

4.6 L'inversion de l'équilibre thermodynamique.

Dans un modèle de colonne tel que (4.1), la température des étages n'intervient que dans les équilibres thermodynamiques. Comme les pressions sont constantes, il est intéressant d'écrire l'équilibre **isobare** sur chaque étage en ne considérant que la projection sur l'espace (X, Y) de l'intersection de la variété d'équilibre et du plan $P = \text{Cste}$ Cette projection a la même dimension $\mathbf{c} - 1$ que les espaces X et Y et définit une relation entre les compositions liquide X et Y On constate en pratique que cette relation entre les compositions X et Y est bijective sauf près des conditions thermodynamiques critiques.

C'est une propriété connue pour les mélanges binaires: quand on exprime la composition par la fraction d'un des constituants, la relation isobare entre $\mathbf{x}$ et $\mathbf{y}$ est strictement croissante sous l'hypothèse que les enthalpies partielles de vaporisation des deux constituants sont positives, [36] qui est vérifiée en principe, sauf près des conditions critiques. Sous des hypothèses thermodynamiques qui s'appliquent aux mélanges d'hydrocarbures, nous montrons que la relation d'équilibre est bijective, c'est-à-dire qu'on peut écrire une fonction $k : X \mapsto Y$ comme en binaire.

Théorème 4.2 *Si l'équilibre liquide-vapeur isobare est simplexe-relatif* C^1 *, et si le jacobien* $\mathrm{d}\mathbf{y}/\mathrm{d}\mathbf{x}$ *a toutes ses valeurs propres réelles strictement positives, la relation entre les compositions* X *et* Y *est un difféomorphisme.*

Preuve. Imaginons l'expérience d'étudier l'équilibre du mélange à la pression donnée constante en faisant varier la rétention totale N et en maintenant la partie vaporisée en permanence à la moitié: $\bar{N}^{\mathrm{L}} = \bar{N}^{\mathrm{V}} = \bar{N}/2$ Pour chaque rétention N, cela détermine le volume et l'énergie. En notant Z, X et Y les compositions de la rétention N, du liquide et de la vapeur, l'équilibre définit une fonction

$$\mathbb{S} \to \mathbb{S}^2 \qquad Z \mapsto (X, Y)$$

telle que $2Z = X + Y$ Nous supposons que les fonctions $Z \mapsto X$ et $Z \mapsto Y$ sont simplexe-relatives et C^1

Si $\mathrm{d}\mathbf{y}/\mathrm{d}\mathbf{x}$ a ses valeurs propres réelles strictement positives, $\mathrm{d}\mathbf{z}/\mathrm{d}\mathbf{x} = (\mathbb{I} + \mathrm{d}\mathbf{y}/\mathrm{d}\mathbf{x})/2$ ($\mathbb{I}$ est la matrice identité de dimension $\mathbf{c} - 1$) a la même propriété, et la jacobienne $\det(\mathrm{d}\mathbf{z}/\mathrm{d}\mathbf{x})$ est supérieure à 0 La jacobienne $\det(\mathrm{d}\mathbf{x}/\mathrm{d}\mathbf{z})$ est donc aussi positive, et, d'après le théorème **A.2** du paragraphe A.3, la relation entre Z et X est un difféomorphisme. Par symétrie, on a donc les difféomorphismes $X \longleftrightarrow Z \longleftrightarrow Y$ □

Nous avons besoin de la définition de l'enthalpie partielle de vaporisation pour relier le théorème **4.2** à l'équilibre des mélanges d'hydrocarbures. Pour un mélange en équilibre liquide-vapeur, l'**enthalpie partielle de vaporisation** du constituant $a \in \mathbf{C}$ est $h_a^{\mathbf{LV}} = h_a^{\mathbf{V}} - h_a^{\mathbf{L}}$

Pour les mélanges d'hydrocarbures sous phase liquide ou vapeur, on constate en pratique que les enthalpies partielles h_a ne dépendent presque pas de la composition Z Autrement dit, en notant Z_{*a} la composition telle que la fraction de a soit égale à 1 et toutes les autres nulle, on a en bonne approximation $h_a(Z,T,P) = h_a(Z_{*a},T,P) = h_{*a}(T,P)$ [48] En génie chimique, on ne distingue habituellement pas l'enthalpie h_{*a} (3.7) du constituant a de son enthalpie partielle h_a (3.6).

Les enthalpies partielles de vaporisation sont positives loin des conditions thermodynamiques critiques. Comme $h_a^{\mathbf{L}}$ et $h_a^{\mathbf{V}}$ dépendent peu de la composition de leur phase, il en est de même pour $h_a^{\mathbf{LV}}$ sur la variété d'équilibre. On constate en pratique que la dépendance en température est faible loin des conditions critiques.

Théorème 4.3 *Si l'équilibre liquide-vapeur isobare est simplexe-relatif* C^1 *, et si les enthalpies partielles de vaporisation des constituants sont positives constantes, la relation entre les compositions liquide et vapeur est un difféomorphisme.*

Notons $\mathbf{h}_a^{\mathbf{LV}}$ l'enthalpie partielle de vaporisation du constituant a , que nous supposons indépendante de la composition. Changeons pour les coordonnées de matière

$$\tilde{N} = (\tilde{N}_a)_{a\in\mathbf{C}} = (\mathbf{h}_a^{\mathbf{LV}} N_a)_{a\in\mathbf{C}}$$

Ce changement de coordonnées conserve la convexité de l'énergie [29] et conserve donc toutes les propriétés des fonctions thermodynamiques définies comme dérivées de l'énergie. Il induit le changement sur les coordonnées barycentriques

$$(\tilde{Z}_a)_a = \left(\mathbf{h}_a^{\mathbf{LV}} Z_a / \textstyle\sum_{b\in\mathbf{C}} \mathbf{h}_b^{\mathbf{LV}} Z_b\right)_a \quad ,$$

qui s'inverse avec la même formule appliquée à $\tilde{Z}$ avec les $1/\mathbf{h}_a^{\mathbf{LV}}$

Par construction, les enthalpies partielles de vaporisation dans les nouvelles coordonnées de matière sont toutes égales:

$$\tilde{h}_a^{\mathbf{LV}} = \left(\frac{\partial H^{\mathbf{V}}}{\partial \tilde{N}_a^{\mathbf{V}}}\right)_{\tilde{N},T,P} - \left(\frac{\partial H^{\mathbf{L}}}{\partial \tilde{N}_a^{\mathbf{L}}}\right)_{\tilde{N},T,P} = \frac{1}{\mathbf{h}_a^{\mathbf{LV}}}\left(\left(\frac{\partial H^{\mathbf{V}}}{\partial N_a^{\mathbf{V}}}\right)_{N,T,P} - \left(\frac{\partial H^{\mathbf{L}}}{\partial N_a^{\mathbf{L}}}\right)_{N,T,P}\right) = 1$$

Le jacobien $\mathrm{d}\tilde{\mathbf{y}}/\,\mathrm{d}\tilde{\mathbf{x}}$ a ses valeurs propres réelles strictement positives d'après le théorème **A.3** rappelé au paragraphe A.3, [11] et le théorème **4.2** s'applique aux compositions liquide et vapeur $\tilde{X}$ et $\tilde{Y}$ On a ainsi les difféomorphismes $X \longleftrightarrow \tilde{X} \longleftrightarrow \tilde{Y} \longleftrightarrow Y$ □

La démonstration s'applique aussi quand les enthalpies partielles de vaporisation ne sont pas rigoureusement constantes, parce que le jacobien $\mathrm{d}\mathbf{y}/\,\mathrm{d}\mathbf{x}$ du théorème **A.3** reste à valeurs propres strictement positives après une perturbation, et la jacobienne $\det(\mathrm{d}\mathbf{z}/\,\mathrm{d}\mathbf{x})$ du théorème **4.2** reste strictement positive.

Si on ne peut pas négliger la dépendance des enthalpies partielles de vaporisation en température, on peut éventuellement appliquer le théorème **A.3** avec un autre changement

de coordonnées de matière, qui rende les enthalpies partielles de vaporisation proches en tout point sans être proches de 1 : si par exemple, elles sont proches pour tous les constituants sauf un pour lequel elle est toujours double, il suffit de multiplier sa coordonnée de matière par deux pour les rendre toutes proches.

Chapitre 5

La commande par agrégation.

L'agrégation consiste à isoler une partie lente dans le modèle en écrivant les bilans de manière à faire apparaître des rétentions moyennes. Nous présentons ici seulement la méthode en mettant sous la forme avec variété-centre un modèle à rétentions et à débits complets constants. On trouve dans [33] une présentation rigoureuse où un modèle binaire est mis sous la forme à deux échelles de temps, [31, 37] avec une démonstration de la stabilité du système agrégé pour une colonne binaire.

Nous agrégeons le modèle de colonne avec rétentions et débits constants (3.18). Pour la commodité de l'exposé, nous prenons la même rétention totale complète $\bar{N}$ pour tous les étages. Il n'y a pas de partie lente écrite directement sur le modèle, mais nous pouvons en mettre une en évidence en séparant la colonne en **compartiments** où nous reportons les rétentions sur un étage unique. Les bilans sur un compartiment des étages de $\mathfrak{m}$ à $\mathfrak{n}$ s'écrivent sous la forme

$$\begin{aligned} \bar{N}\dot{Z}^p &= \bar{L}\hat{x}^{p-1}(Z^{p-1}) + \bar{V}\hat{y}^{p+1}(Z^{p+1}) \\ &\quad - \bar{L}\hat{x}^p(Z^p) - \bar{V}\hat{y}^p(Z^p) \quad [p = \mathfrak{m}..\mathfrak{n}] \end{aligned} \tag{5.1}$$

Les bilans ont une forme ressemblant à un intégrateur, où les rapports $\bar{N}/\bar{L}$ et $\bar{N}/\bar{V}$ sont des constantes de temps.

Pour faire apparaître une partie lente, nous transformons le système de telle sorte qu'il s'écrive comme s'il était proche d'un système où la rétention est concentrée sur un seul étage. Nous notons $\bar{\mathbf{N}} = (\mathfrak{n} - \mathfrak{m} + 1)\bar{N}$ la rétention de tout le compartiment, $\varepsilon = 1/(\mathfrak{n} - \mathfrak{m} + 1)$ et réécrivons le système comme

$$\begin{aligned} \varepsilon\bar{\mathbf{N}}\dot{Z}^p &= \bar{L}\hat{x}^{p-1}(Z^{p-1}) + \bar{V}\hat{y}^{p+1}(Z^{p+1}) \\ &\quad - \bar{L}\hat{x}^p(Z^p) - \bar{V}\hat{y}^p(Z^p) \quad [p = \mathfrak{m}..\mathfrak{n}, p \neq \mathfrak{a}] \\ (1 - (\mathfrak{n} - \mathfrak{m})\varepsilon)\bar{\mathbf{N}}\dot{Z}^{\mathfrak{a}} &= \bar{L}\hat{x}^{\mathfrak{a}-1}(Z^{\mathfrak{a}-1}) + \bar{V}\hat{y}^{\mathfrak{a}+1}(Z^{\mathfrak{a}+1}) \\ &\quad - \bar{L}\hat{x}^{\mathfrak{a}}(Z^{\mathfrak{a}}) - \bar{V}\hat{y}^{\mathfrak{a}}(Z^{\mathfrak{a}}) \end{aligned} \tag{5.2}$$

Des ε plus petits reviennent à un système où la rétention est plus concentrée sur l'étage d'agrégation. Diminuer ε accélère la dynamique sur les étages, sauf sur l'étage d'agrégation, où la rétention augmente alors, ce qui ralentit légèrement sa dynamique. Pour examiner le comportement avec ε petit, nous changeons maintenant pour le temps lent

$\tau = \varepsilon t$, où la dynamique de l'étage d'agrégation ralentit, sans que celle des autres étages change: cela nous donne une partie lente dans le système. Sous forme explicite, on a

$$\begin{aligned} \dot{Z}^p &= \frac{1}{\varepsilon\bar{\mathbf{N}}} \Big(\bar{L}\hat{x}^{p-1}(Z^{p-1}) + \bar{V}\hat{y}^{p+1}(Z^{p+1}) \\ &\qquad - \bar{L}\hat{x}^p(Z^p) - \bar{V}\hat{y}^p(Z^p)\Big) \quad [p = \mathfrak{m}..\mathfrak{n}, p \neq \mathfrak{a}] \\ \dot{Z}^{\mathfrak{a}} &= \frac{1}{(1-(\mathfrak{n}-\mathfrak{m})\varepsilon)\bar{\mathbf{N}}} \Big(\bar{L}\hat{x}^{\mathfrak{a}-1}(Z^{\mathfrak{a}-1}) + \bar{V}\hat{y}^{\mathfrak{a}+1}(Z^{\mathfrak{a}+1}) \\ &\qquad - \bar{L}\hat{x}^{\mathfrak{a}}(Z^{\mathfrak{a}}) - \bar{V}\hat{y}^{\mathfrak{a}}(Z^{\mathfrak{a}})\Big) \quad , \end{aligned} \tag{5.3}$$

En temps lent, la dérivée $\mathrm{d}/\,\mathrm{d}\tau$ étant notée par un prime,

$$\begin{aligned} Z^{p\prime} &= \frac{1}{\bar{\mathbf{N}}} \Big(\bar{L}\hat{x}^{p-1}(Z^{p-1}) + \bar{V}\hat{y}^{p+1}(Z^{p+1}) \\ &\qquad - \bar{L}\hat{x}^p(Z^p) - \bar{V}\hat{y}^p(Z^p)\Big) \quad [p = \mathfrak{m}..\mathfrak{n}, p \neq \mathfrak{a}] \\ Z^{\mathfrak{a}\prime} &= \frac{\varepsilon}{(1-(\mathfrak{n}-\mathfrak{m})\varepsilon)}\frac{1}{\bar{\mathbf{N}}} \Big(\bar{L}\hat{x}^{\mathfrak{a}-1}(Z^{\mathfrak{a}-1}) + \bar{V}\hat{y}^{\mathfrak{a}+1}(Z^{\mathfrak{a}+1}) \\ &\qquad - \bar{L}\hat{x}^{\mathfrak{a}}(Z^{\mathfrak{a}}) - \bar{V}\hat{y}^{\mathfrak{a}}(Z^{\mathfrak{a}})\Big) \end{aligned} \tag{5.4}$$

Nous admettons que les jacobiens des systèmes (5.1) et (5.4) ont des spectres à partie réelle négative aux points stationnaires — on constate numériquement que les modèles de colonne sont stables. En suivant la méthode de [10], nous faisons apparaître les valeurs propres 0 dans le jacobien en plongeant le système dans un espace des $(Z^{\mathfrak{m}}, .., Z^{\mathfrak{n}}, \varepsilon)$, ce qui ajoute au système une dimension pour chaque compartiment

$$\begin{aligned} \varepsilon' &= 0 \\ Z^{p\prime} &= \frac{1}{\bar{\mathbf{N}}} \Big(\bar{L}\hat{x}^{p-1}(Z^{p-1}) + \bar{V}\hat{y}^{p+1}(Z^{p+1}) \\ &\qquad - \bar{L}\hat{x}^p(Z^p) - \bar{V}\hat{y}^p(Z^p)\Big) \quad [p = \mathfrak{m}..\mathfrak{n}, p \neq \mathfrak{a}] \\ Z^{\mathfrak{a}\prime} &= \frac{\varepsilon}{(1-(\mathfrak{n}-\mathfrak{m})\varepsilon)}\frac{1}{\bar{\mathbf{N}}} \Big(\bar{L}\hat{x}^{\mathfrak{a}-1}(Z^{\mathfrak{a}-1}) + \bar{V}\hat{y}^{\mathfrak{a}+1}(Z^{\mathfrak{a}+1}) \\ &\qquad - \bar{L}\hat{x}^{\mathfrak{a}}(Z^{\mathfrak{a}}) - \bar{V}\hat{y}^{\mathfrak{a}}(Z^{\mathfrak{a}})\Big) \quad , \end{aligned} \tag{5.5}$$

Au voisinage d'un état constitué des Z^p du point stationnaire et de $\varepsilon = 0$, les vecteurs propres associés aux valeurs propres non nulles engendrent l'espace des $(Z^p)_{p=\mathfrak{m}..\mathfrak{n},p\neq\mathfrak{a}}$: la variété-centre est $(Z^p)_{p=\mathfrak{m}..\mathfrak{n},p\neq\mathfrak{a}}$ = fonction$(Z^{\mathfrak{a}}, \varepsilon)$ Le système rejoint rapidement cette variété parce que la dynamique des étages est exponentielle, à part pour l'étage d'agrégation où la dynamique est plus lente pour $\varepsilon = 0$, vu que les valeurs propres sont nulles.

Modulo des termes exponentiellement décroissants, le système évolue sur la variété-centre. Son développement à l'ordre 0 correspond à $\varepsilon = 0$ et se définit par les bilans statiques

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{1}{\bar{\mathbf{N}}} \Big(\bar{L}\hat{x}^{p-1}(Z^{p-1}) + \bar{V}\hat{y}^{p+1}(Z^{p+1}) \\ &\qquad - \bar{L}\hat{x}^p(Z^p) - \bar{V}\hat{y}^p(Z^p)\Big) \quad [p = \mathfrak{m}..\mathfrak{n}, p \neq \mathfrak{a}], \end{aligned} \tag{5.6}$$

avec une dynamique définie par les étages d'agrégation

$$Z^{a\prime} = \frac{\varepsilon}{(1-(n-m)\varepsilon)}\frac{1}{\bar{N}}\Big(\bar{L}\hat{x}^{a-1}(Z^{a-1}) + \bar{V}\hat{y}^{a+1}(Z^{a+1}) - \bar{L}\hat{x}^{a}(Z^{a}) - \bar{V}\hat{y}^{a}(Z^{a})\Big) \tag{5.7}$$

En revenant au temps t, en prenant $\varepsilon = 1/(n-m+1)$, et en tenant compte des bilans statiques de la variété-centre (5.6), on trouve la dynamique

$$\bar{N}\dot{Z}^{a} = \bar{L}\hat{x}^{m-1}(Z^{m-1}) + \bar{V}\hat{y}^{n+1}(Z^{n+1}) - \bar{L}\hat{x}^{n}(Z^{n}) - \bar{V}\hat{y}^{m}(Z^{m}) \tag{5.8}$$

L'agrégation revient à reporter tous les termes de variation des étages du compartiment sur l'étage d'agrégation: le compartiment agrégé a la dynamique d'un bilan seul et la séparation de l'ensemble de ses étages. Il résulte un système algébro-différentiel où seuls les bilans des quelques étages d'agrégation sont écrits en dynamique.

L'agrégation conserve la séparation statique du modèle original, puisque les équations statiques sont les mêmes. On constate qu'elle conserve aussi l'index (le système reste équivalent à un système différentiel), la forme de cascade (la dynamique dans un compartiment ne dépend que des débits entrant et des débits complets), la stabilité. Nous n'en avons de démonstration que pour un modèle de colonne binaire à débits complets uniformes. [33]

5.1 La commande.

Si nous ne voulons réduire la dimension dynamique du modèle que de peu, et si nous agrégeons des compartiments de 3 étages par exemple, nous mettrons beaucoup de valeurs propres à zéro dans (5.2), les autres seront éloignées de zéro, et la dynamique sera proche du modèle original.

Nous voulons ici utiliser le modèle agrégé pour la commande: nous choisissons de grands compartiments pour obtenir un petit modèle dynamique. Dans ces conditions, nous obtenons un petit nombre de valeurs propres nulles par la transformation (5.2): vu que les spectres des jacobiens de modèle de colonne on beaucoup de valeurs propres proches de zéro, [46] il reste beaucoup d'autres valeurs propres proches de zéro, et la convergence vers la variété-centre n'est pas vraiment rapide. Un tel modèle agrégé ne reproduit pas très bien la dynamique du modèle original — ou, dit autrement, le facteur $1/(n-m+1)$ devant le bilan de l'étage agrégé de (5.2) n'est pas assez petit pour séparer les valeurs propres de manière à ce que certaines soient clairement petites devant les autres. Un modèle agrégé en un seul compartiment ne peut pas bien reproduire la dynamique du modèle original: il se comporte comme un modèle statique avec un retard dû à la rétention de la colonne entière.

Une agrégation du modèle en 3 compartiments de rectification, d'alimentation et d'épuisement pour la colonne et un compartiment pour chaque ensemble échangeur-ballon reproduit la dynamique du modèle original d'assez près et permet une commande robuste. [46] Nous continuons la discussion sur le modèle binaire à débits uniformes de [33], les résultats n'ayant été établis que pour ce type de modèle. Comme le mélange est binaire, les compositions sont la fraction d'un des constituants, et varient dans $]0,1[$ Le

modèle a la forme

$$\begin{aligned}
\dot{\mathbf{x}}^{\mathfrak{c}} &= f^{\mathfrak{c}}(\mathbf{x}^{\mathfrak{c}}, \mathbf{x}^{\mathfrak{r}}, \bar{L}^{\mathfrak{R}}, \bar{V}^{\mathfrak{R}}) \\
\dot{\mathbf{x}}^{\mathfrak{r}} &= f^{\mathfrak{r}}(\mathbf{x}^{\mathfrak{c}}, \mathbf{x}^{\mathfrak{r}}, \mathbf{x}^{\mathfrak{f}}, \bar{L}^{\mathfrak{R}}, \bar{V}^{\mathfrak{R}}) \\
\dot{\mathbf{x}}^{\mathfrak{f}} &= f^{\mathfrak{f}}(\mathbf{x}^{\mathfrak{r}}, \mathbf{x}^{\mathfrak{f}}, \mathbf{x}^{\mathfrak{s}}, \bar{L}^{\mathfrak{R}}, \bar{V}^{\mathfrak{R}}, \bar{L}^{\mathfrak{S}}, \bar{V}^{\mathfrak{S}}, \mathbf{z}^{F}) \\
\dot{\mathbf{x}}^{\mathfrak{s}} &= f^{\mathfrak{s}}(\mathbf{x}^{\mathfrak{q}}, \mathbf{x}^{\mathfrak{s}}, \mathbf{x}^{\mathfrak{f}}, \bar{L}^{\mathfrak{S}}, \bar{V}^{\mathfrak{S}}) \\
\dot{\mathbf{x}}^{\mathfrak{q}} &= f^{\mathfrak{q}}(\mathbf{x}^{\mathfrak{q}}, \mathbf{x}^{\mathfrak{s}}, \bar{L}^{\mathfrak{S}}, \bar{V}^{\mathfrak{S}}) \\
\bar{L}^{\mathfrak{S}} &= \bar{L}^{\mathfrak{R}} + \bar{F}^{\mathfrak{L}} \\
\bar{V}^{\mathfrak{R}} &= \bar{V}^{\mathfrak{S}} + \bar{F}^{\mathfrak{V}}
\end{aligned} \tag{5.9}$$

avec les notations $\mathfrak{c}$, $\mathfrak{r}$, $\mathfrak{f}$, $\mathfrak{s}$ et $\mathfrak{q}$ pour les compartiments de l'ensemble ballon-condenseur, de rectification, d'alimentation, d'épuisement, et de l'ensemble ballon-rebouilleur. $\mathbf{z}^F$ est la composition de l'alimentation, $\bar{F}^{\mathfrak{L}}$ et $\bar{F}^{\mathfrak{V}}$ sont les parties liquide et vapeur du débit d'alimentation — les deux dernières équations sont des exemples, et doivent être adaptées si certains débits ne sont pas à une énergie d'équilibre.

Comme pour le modèle de colonne original, les entrées sont les débits de recyclage $\bar{L}^{\mathfrak{R}}$ et $\bar{V}^{\mathfrak{S}}$, les sorties sont les fractions des soutirages $\mathbf{x}^{\mathfrak{c}}$ et $\mathbf{x}^{\mathfrak{q}}$ Le bouclage

$$\begin{aligned}
f^{\mathfrak{c}}(\mathbf{x}^{\mathfrak{c}}, \mathbf{x}^{\mathfrak{r}}, \bar{L}^{\mathfrak{R}}, \bar{V}^{\mathfrak{S}} + \bar{F}^{\mathfrak{V}}) &= \varphi^{\mathfrak{c}}(\mathbf{x}^{\mathfrak{c}}, S^{\mathfrak{c}}) \\
f^{\mathfrak{q}}(\mathbf{x}^{\mathfrak{q}}, \mathbf{x}^{\mathfrak{s}}, \bar{L}^{\mathfrak{R}} + \bar{F}^{\mathfrak{L}}, \bar{V}^{\mathfrak{S}}) &= \varphi^{\mathfrak{q}}(\mathbf{x}^{\mathfrak{q}}, S^{\mathfrak{q}}) \quad ,
\end{aligned} \tag{5.10}$$

où $S^{\mathfrak{c}}$ et $S^{\mathfrak{q}}$ sont les entrées du système bouclé (les consignes d'impureté), rejette les perturbations en composition d'alimentation $\mathbf{z}^F$ si les lois $\dot{\mathbf{x}}^{\mathfrak{c}} = \varphi^{\mathfrak{c}}(\mathbf{x}^{\mathfrak{c}}, S^{\mathfrak{c}})$ et $\dot{\mathbf{x}}^{\mathfrak{q}} = \varphi^{\mathfrak{q}}(\mathbf{x}^{\mathfrak{q}}, S^{\mathfrak{q}})$ sont choisies asymptotiquement stables. [26, 27]

Le bouclage fait intervenir les compositions aux soutirages $\mathbf{x}^{\mathfrak{c}}$ et $\mathbf{x}^{\mathfrak{q}}$, qui peuvent être mesurées sur une colonne réelle par des chromatographes, et deux compositions de rectification $\mathbf{x}^{\mathfrak{r}}$ et d'épuisement $\mathbf{x}^{\mathfrak{s}}$, qui peuvent être mesurées avec une température sur des étages, et les parties liquide et vapeur du débit d'alimentation $\bar{F}^{\mathfrak{L}}$ et $\bar{F}^{\mathfrak{V}}$, qu'on peut estimer d'après sa température. La composition du compartiment autour de l'alimentation n'intervient pas. C'est pourquoi nous commandons avec un modèle agrégé en 5 compartiments: des compartiments supplémentaires ne changeraient rien au bouclage.

On construit le modèle agrégé à partir du modèle dynamique complet avec comme seul paramétrage le choix des compartiments. Pour la commande d'une colonne réelle interviennent aussi les paramètres d'ajustement du modèle, principalement le nombre d'étages, identifié à un régime statique. Les compartiments d'épuisement et de rectification doivent aller jusqu'à des étages où la mesure de température donne une indication significative sur la composition.

5.2 La colonne simulée.

Nous testons ici la commande par agrégation par des simulations sur le modèle d'une colonne particulière. Il s'agit d'une colonne pseudo-binaire à trois sections, dont deux sections sont commandées: la configuration est plus compliquée que celles simulées dans [46]. Nous décrivons son fonctionnement, puis nous expliquons la mise en œuvre du bouclage de commande. La colonne réelle n'est commandée qu'au soutirage de rectification, mais

les simulations permettent d'en commander deux, un pour chaque constituant-clé (cependant, comme le ratio d'épuisement est grand, on ne peut pas baisser beaucoup l'impureté d'épuisement). Elles testent diverses perturbations et des changements de consigne. Le modèle de commande est construit directement en agrégeant le modèle dynamique de la colonne, ce qui fait que le bouclage calcule les points stationnaires de manière exacte. On peut trouver des comparaisons entre la commande par agrégation et diverses méthodes de commande linéaires dans [11, 46].

La colonne simulée est une tour d'éthène, ou **splitter** éthane-éthène, construite avec des plateaux, alimentée en phase gazeuse avec une coupe C_2 : les constituant-clés lourd et léger sont l'**éthane** (formule chimique C_2H_6) et l'**éthène** (formule C_2H_4 , encore appelé **éthylène**). L'alimentation contient également des traces de très légers, principalement du **méthane** (formule CH_4) et de l'**hydrogène** (formule H_2).

L'éthane et l'éthène ont des propriétés thermodynamiques très proches. La colonne a la dimension importante d'une centaine de plateaux sur une hauteur de 70 mètres, et fonctionne à la pression élevée d'une vingtaine de bars et à la température d'une vingtaine de degrés Celsius en-dessous de zéro.

La colonne a trois soutirages, mais il suffit de soutirer raisonnablement à la pasteurisation pour respecter le maximum de très légers au soutirage de rectification, où la qualité de l'éthène est spécifiée avec des impuretés maximales en éthane et en très légers: la colonne est en fait conduite comme une colonne pseudo-binaire à deux soutirages, du type classique illustré en page 5. La commande difficile à réaliser est celle de la teneur en éthane au soutirage de rectification (de l'ordre du millième d'impureté). Il n'y a actuellement pas de spécification en épuisement. Les très légers traversent la rectification avec une fraction uniforme faible, qui ne peut pas être mesurée par une température. Ils sont éliminés en tête par pasteurisation dans un déméthaniseur complémentaire après leur passage au soutirage de rectification.

Les simulations prennent en compte le méthane, l'éthène et l'éthane. Le modèle de la colonne a 95 étages idéaux. Avec une numérotation de haut en bas, le soutirage de rectification se trouve à l'étage 10, l'alimentation à l'étage 71. Il y a trois régulations dans le modèle: les débits de soutirage des ballons règlent leur volume, la puissance de condensation règle la pression de tête. La grande taille de la colonne et la difficulté à séparer les deux constituant-clés donnent une grande inertie aux réponses en composition de la colonne. Le modèle de la colonne est celui du paragraphe 3.1, avec le modèle thermodynamique du paragraphe 3.1.6 et le modèle hydrodynamique du paragraphe 3.1.8.

5.3 Le bouclage.

Nous réalisons le bouclage sur le modèle de la colonne écrit comme au paragraphe 3.1 avec une commande calculée sur le modèle agrégé correspondant. On observe ainsi la différence entre la dynamique du modèle complet et celle du modèle agrégé. Comme le modèle complet et le modèle agrégé ont les mêmes équations statiques, le bouclage stabilise la colonne autour des consignes. Le bouclage n'utilise pas de correction ou de terme intégral. Le modèle complet utilisé dans les simulations est écrit avec trois régulations proportionnelles intégrales pour la pression de tête et les niveaux liquide des ballons. Quand ces régulations sont bien réglées, leur effet est en principe négligeable,

comme nous le précisons au chapitre 3. Les simulations de perturbations très rapides montrent cependant de petites oscillations amorties dues à ces régulations.

Pour pouvoir étudier les conditions de calcul en temps réel, nous calculons la commande avec le modèle agrégé à des intervalles fixes. La commande effectivement utilisée pour le modèle complet est calculée par un retard

$$\mathrm{dCmde}/\,\mathrm{d}t = (\text{Cmde-calculée} - \mathrm{Cmde})/\mathrm{Cste} \quad ,$$

où le terme Cmde-calculée est la commande calculée au dernier calcul du modèle agrégé. Nous appelons **lissage** ce calcul Cmde-calculée $\mapsto$ Cmde Le fait que les calculs du modèle complet et du modèle agrégé soient séparés facilite l'initialisation des systèmes d'équations, et permet de changer facilement la loi de commande ou de tenir compte de contraintes imposées par exemple sur les débits.

Le modèle agrégé utilise des mesures du modèle complet, qui correspondent à des mesures qui seraient disponibles sur la colonne réelle. Les fractions des constituant-clés sont mesurés avec une température en rectification et une en épuisement. La fraction du très léger en rectification est mesurée au soutirage; elle pourrait être mesurée en simulation par une deuxième température, mais la précision nécessaire serait supérieure à celle d'une mesure de température sur une colonne réelle. Les pressions utilisées par le modèle agrégé sont celles mesurées sur le modèle complet. Sur la colonne réelle, la pression n'est mesurée que sur quelques étages et on estime celle sur les autres étages par une interpolation linéaire.

Ces mesures ne sont pas filtrées. Les seuls paramètres du bouclage sont les tailles des compartiments d'agrégation et les constantes de temps dans le lissage.

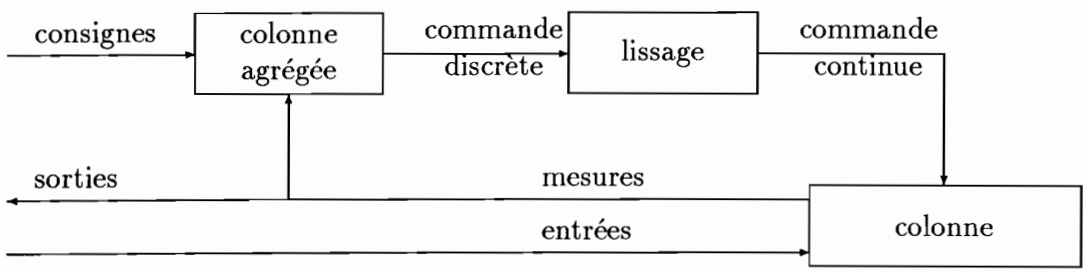


Figure 5.1: Bouclage par retour d'état.

Dans notre cas, le bouclage par agrégation simultanément en rectification et en épuisement permet de maintenir les deux qualités en simulation sur une large gamme de compositions de l'alimentation et des consignes. Les mesures de température utilisées pour le calcul de la commande sont situées à l'étage 41 en rectification et à l'étage 78 en épuisement: les agrégations ont une taille de 32 et de 18 étages.

Le système bouclé avec cette commande présente comme constante que la colonne se stabilise pratiquement en 5–7h, indépendamment de l'étalement et de l'amplitude de la perturbation. Cette durée dépend de la position des étages de mesure de température: les compositions s'écartent beaucoup de la consigne en transitoire si les mesures de température sont éloignées du soutirage, mais les commandes sont brutales si les mesures en sont proches — sur une vraie colonne, les mesures trop proches seraient de

plus bruitées et peu significatives. L'amplitude des réponses en composition est à peu près proportionnelle à la perturbation, alors que leur forme n'en dépend que peu. Les commandes calculées convergent en général directement vers les valeurs qui stabilisent la colonne aux consignes après la perturbation: elles ne dépassent presque pas leur valeur finale.

La commande est calculée séparément en débits internes pour les deux sections: la commande dans une section ne tient donc compte de celle de l'autre que par les débits. On le voit surtout pour l'épuisement, où la commande ne réagit aux variations de la rectification qu'avec un délai qui correspond à la propagation du débit liquide dans la colonne. Ceci fait que les perturbations rapides créent de légères oscillations sur les commandes et sur les sorties, selon les paramètres des régulations de base. Les essais ont montré que les simulations donnent les réponses les plus douces avec des commandes calculées à intervalle de 15min et lissées par une équation du deuxième ordre de retards de $2 * 5$min. Le comportement du bouclage ne varie pas pour des intervalles de calcul suffisamment faibles: il est le même que pour un système bouclé en continu — pour des perturbations d'importance moyenne en régime normal de la colonne, un intervalle de 15min suffit.

5.4 Les simulations.

Chacune des simulations présentées est une perturbation sur une seule entrée du système bouclé, sous une forme continûment dérivable et assez lente pour que le simulateur l'intègre, spécifiée en modifiant une des `functions`. La forme exacte importe peu parce quelle n'a pas besoin d'être spécialement douce sur une colonne réelle, et parce que la variation est produite sur un intervalle nettement plus court que les constantes de temps qui interviennent dans la colonne. Les perturbations utilisées sont des types suivants:

— changement: variation de la première à la seconde valeur,

— impulsion: variation de la première à la seconde valeur puis retour à la première,

— oscillation: oscillations entre la première et la seconde valeur, qui peuvent se terminer à la seconde valeur sur une demi-période.

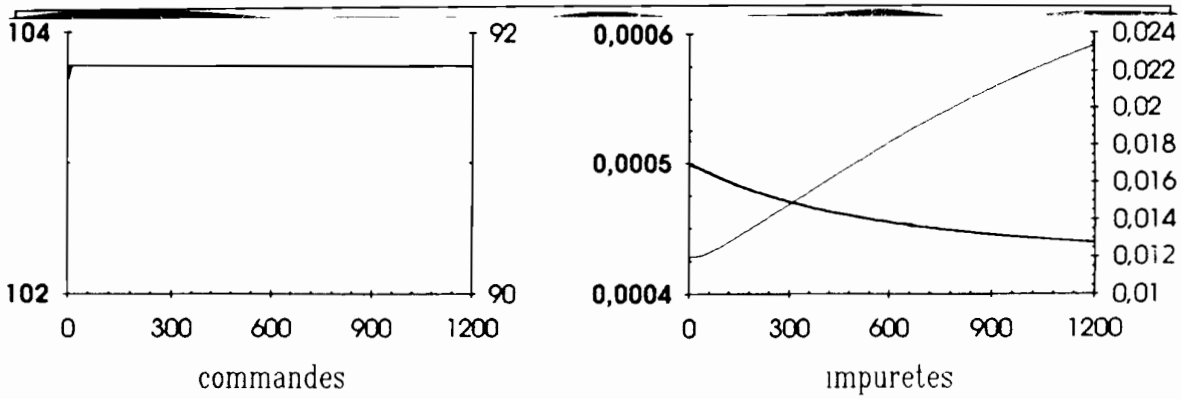
Les simulations sont présentées avec les deux graphiques *commandes*: pour les débits de reflux de rectification (qui correspond simplement au débit de reflux pour une colonne sans pasteurisation) et de rebouillage, et *impuretés*: pour les fractions d'éthane au soutirage de rectification et d'éthène au résidu. La courbe et l'échelle sont grasses pour la rectification et fines pour l'épuisement. Les échelles s'ajustent aux courbes mais ont les mêmes graduations: 300/60min (avec/sans nombre), soit 5/1h pour le temps en abscisse, avec le temps zéro comme début de la perturbation, 2.0/1.0kmol/min pour les débits en ordonnées, 1.0E-4/2.5E-5 fraction molaire et 2.0E-2/5.0E-3 fraction molaire pour les impuretés respectivement en rectification et en épuisement.

Les courbes se superposent souvent presque parce qu'elles ont des formes similaires et des valeurs statiques initiales situées à peu près de la même manière par rapport aux graduations. Le détail de leur forme importe peu, en particulier aux sommets ou durant des oscillations, car il n'est jamais clair à quel point les valeurs données par le simulateur ont été calculées ou interpolées.

5.5 En boucle ouverte.

La stabilisation est extrêmement lente en boucle ouverte: l'échelle de temps est ici la même que pour les simulation de boucle fermée en régime normal, mais on n'aperçoit que le début de la stabilisation.

Simulation 5.1 *Reflux de rectification:* +0.1%, *changement:* 0 – 10min.

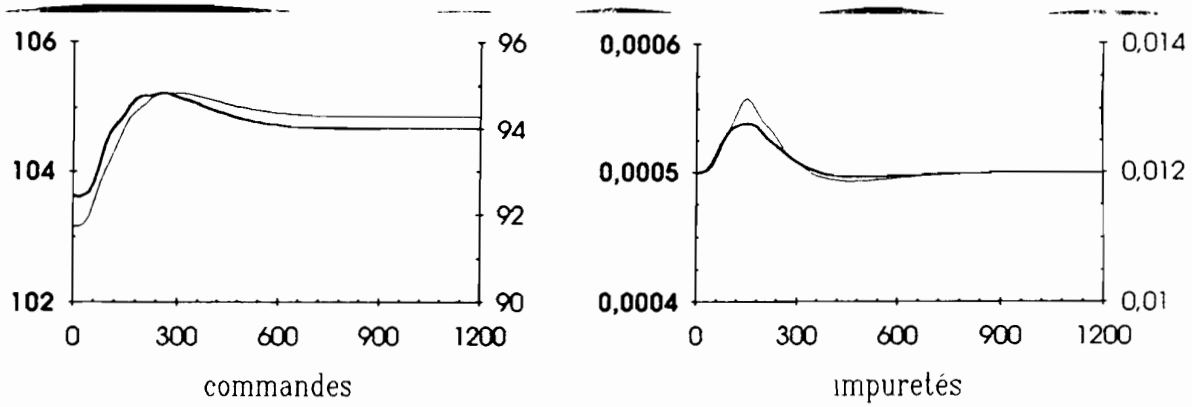


La variation relative de 1.0E-3 est en fait inférieure à la précision des régulateurs de base des débits sur une vraie colonne: la faible précision de la régulation de base ne lui permet même pas de maintenir les impuretés en absence de perturbation.

5.6 Fraction-clés dans l'alimentation.

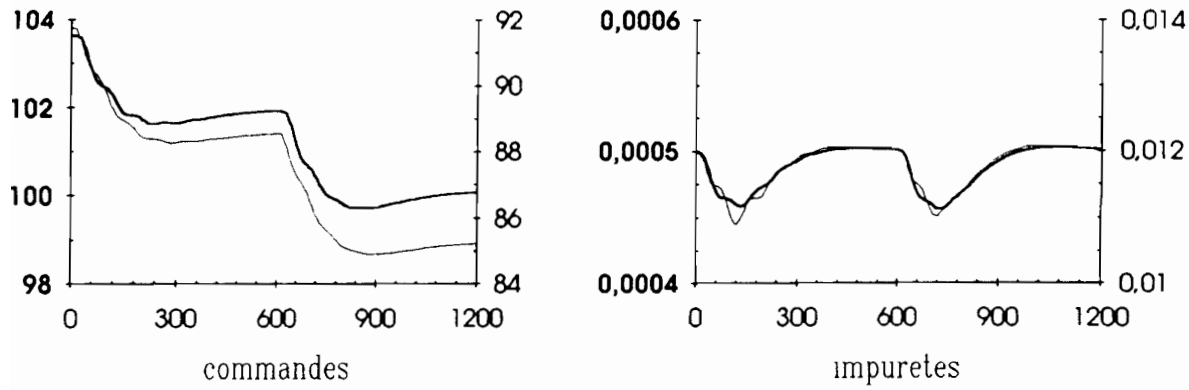
Les fractions d'éthène et d'éthane varient à somme constante. Ces changements d'une composition d'alimentation constante à une autre sont les tests principaux de la commande par agrégation, qui est justement écrite pour les rejeter asymptotiquement. Les simulations avec des oscillations de la composition de l'alimentation montrent que la commande supporte de fortes variations sur les perturbations qu'elle rejette. Pour des oscillations périodiques des entrées, et dans la mesure où la colonne ne bute pas sur des contraintes telles que l'engorgement ou l'assèchement des étages, les commandes oscillent autour d'une valeur telle que les sorties oscillent autour de leur consigne.

Simulation 5.2 *Ethène:* 0.82 – 0.87, *changement:* 0 – 1h.



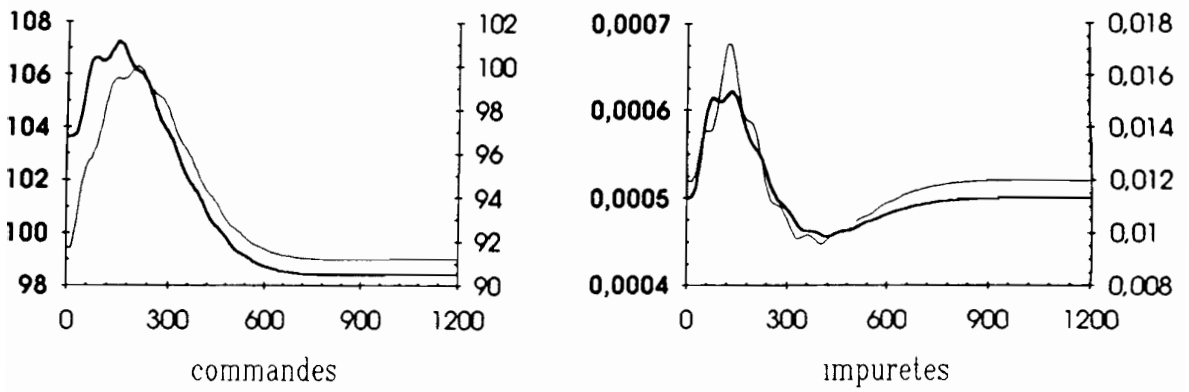
Stabilisation sur une petite perturbation: les commandes varient vers leur valeur finale presque sans la dépasser, les impuretés reviennent à leur consigne après s'en être légèrement écartées.

Simulation 5.3 *Ethane:* 0.17 – 0.22 – 0.27, *changements:* 0 – 1h *et* 10h – 11h.



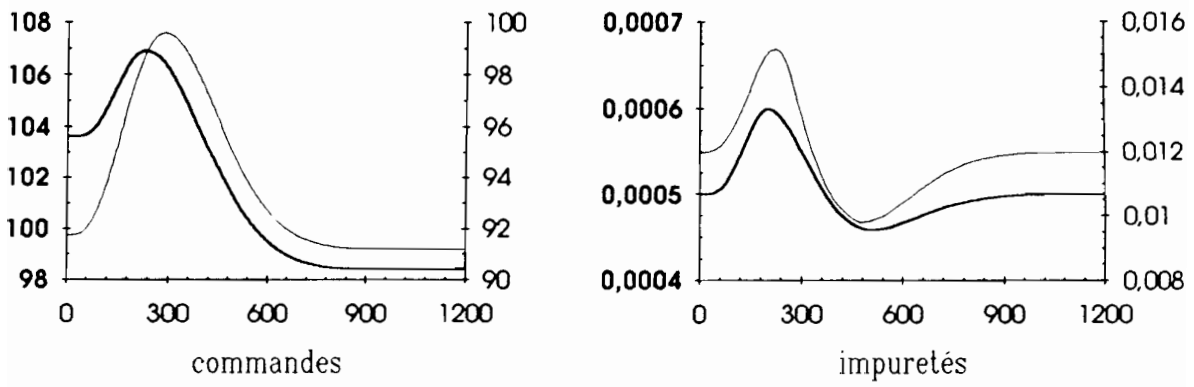
Perturbations dans le sens opposé à **5.2**. Les variations des commandes et des sorties sont très semblables à celles de **5.2** pour les deux changements.

Simulation 5.4 *Ethène:* 0.82 0.97, *changement:* 0 – 5min.



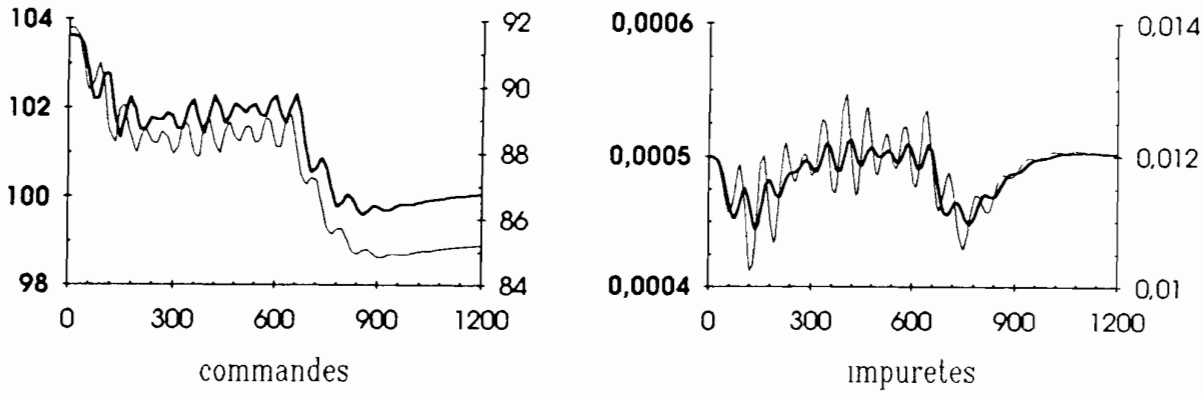
Perturbation dans le même sens que **5.2**, mais très forte: la teneur en éthane est divisée par 9, et la colonne n'a presque plus rien à séparer. Les commandes varient d'abord dans le sens opposé à leur variation finale, mais rejoignent leur valeur finale sans la dépasser. Les impuretés varient pratiquement de la même manière qu'en **5.2**.

Simulation 5.5 *Ethène:* 0.82 – 0.97, *changement:* 0 – 3h.



Même simulation que **5.4**, mais le changement est très étalé. Les commandes et les sorties sont un peu plus lentes au début et sont donc plus étalées, mais les amplitudes sont les mêmes. Les petites oscillations dues à la dynamique du débit liquide dans la colonne et aux régulations de base ont disparu.

Simulation 5.6 *Ethane:* `0.17 - 0.27`, *oscillations:* $9\frac{1}{2}$ *1h.

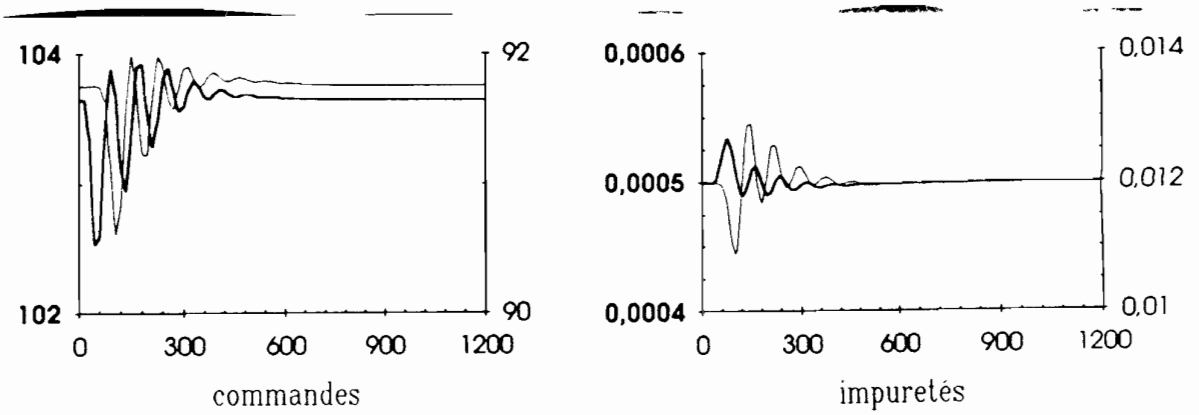


Avec le maintien à la valeur opposée sur une demi-période à la fin des oscillations, la perturbation moyenne a la même forme qu'en **5.3**, et les réponses de même. Stabilisation normale après la fin des oscillations.

5.7 Autres fractions dans l'alimentation.

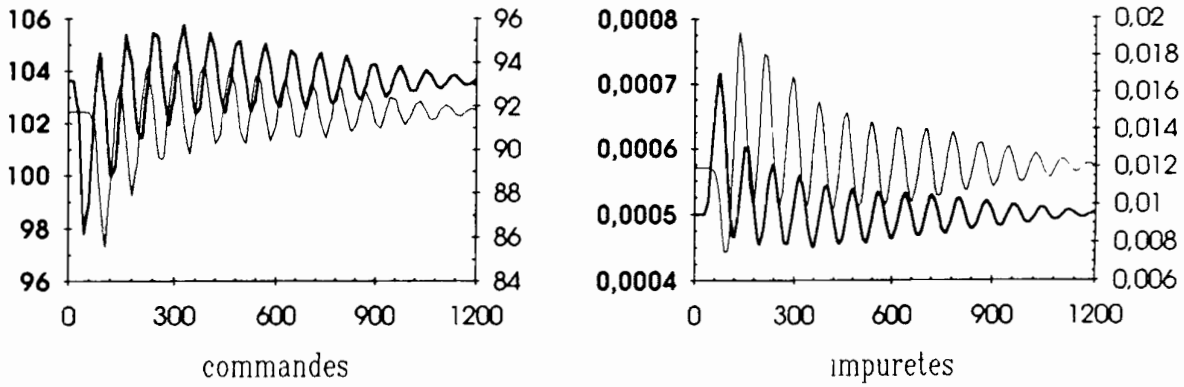
Les fractions d'éthène et d'éthane gardent la proportion de leur valeur initiale quand celle de méthane augmente. Ces simulations illustrent les difficultés qu'a la commande avec une perturbation qu'elle ne rejette pas et dont elle n'utilise que la valeur de sortie (la mesure au soutirage). Le rejet de ces perturbations est superflu sur la vraie colonne parce elles ont normalement une amplitude de loin inférieure à celle de ces simulations. Le méthane est léger et fait donc agir la commande comme s'il y avait trop d'éthène: elle laisse passer plus de méthane en rectification. Le méthane est en revanche trop léger pour apparaître en épuisement: les perturbations n'y sont dues qu'aux variations du débit liquide induites par la commande en rectification.

Simulation 5.7 *Méthane:* `1.2E-3 - 1.0E-2`, *impulsion:* `0 - 1h`.



Stabilisation de durée normale, mais les commandes oscillent, ce qui est dû à la dynamique des débits et aux régulations de base car le méthane se concentre rapidement dans la pasteurisation.

Simulation 5.8 *Méthane:* 1.2E-3 – 3.0E-2, *impulsion:* 0 – 1h.

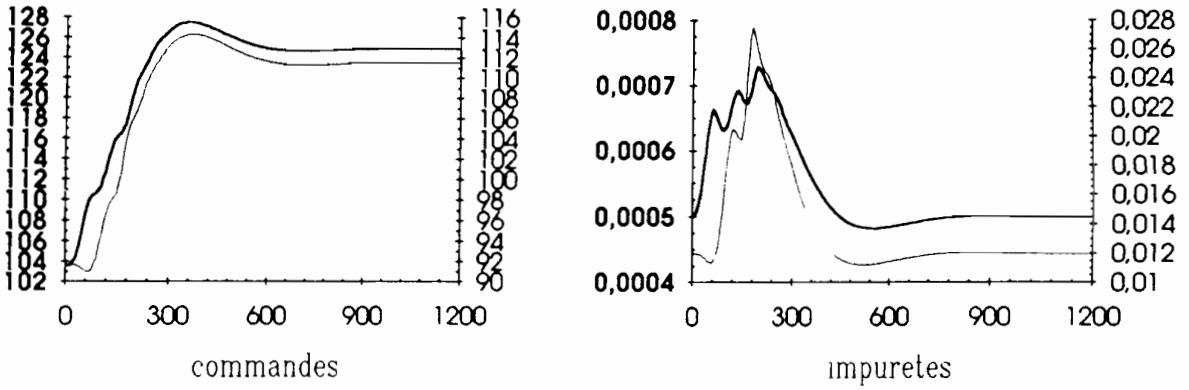


Le méthane se concentre dans la pasteurisation et cesse d'influencer la mesure de température en à peine plus de temps qu'en **5.7** La colonne met longtemps à se stabiliser.

5.8 Débit d'alimentation.

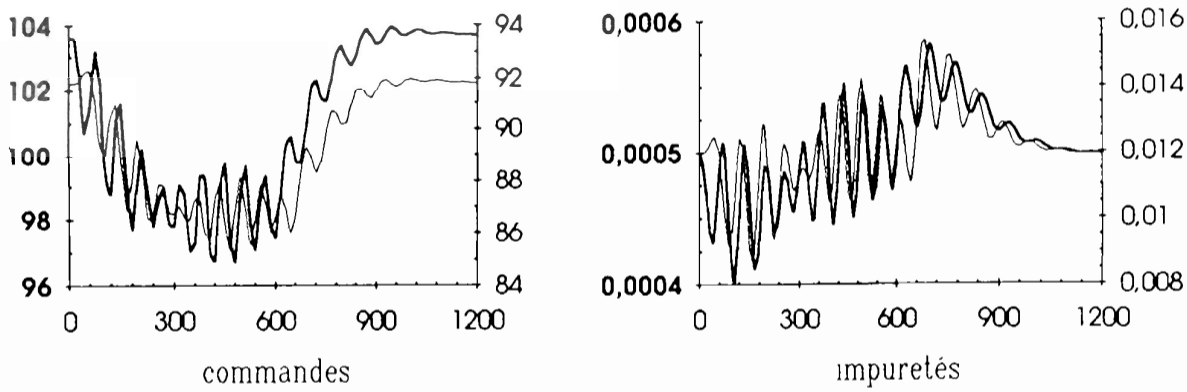
La stabilisation dure autant qu'avec d'autres perturbations. Pour les perturbations oscillantes, les commandes oscillent aussi autour d'une valeur telle que les sorties oscillent autour des consignes.

Simulation 5.9 *Débit d'alimentation:* +20%, *changement:* 0 – 1h.



Stabilisation normale.

Simulation 5.10 *Débit d'alimentation:* -10%, *oscillations:* 10 * 1h.

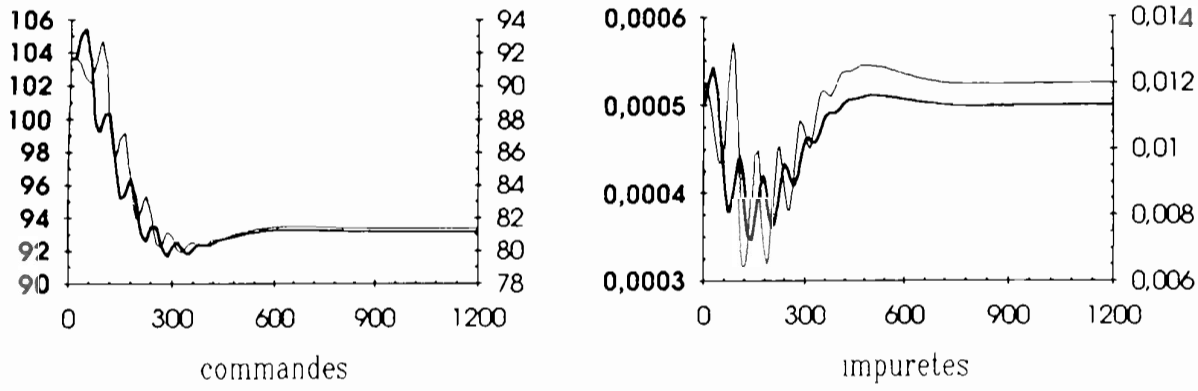


Stabilisation normale après que les oscillations ont cessé.

5.9 Pression de tête.

Le changement de la pression de tête excite l'hydrodynamique dans le modèle de simulation, et modifie donc rapidement les sorties. La pression n'intervient dans la commande qu'au travers des fonctions de thermodynamique, qui utilisent directement les valeurs de pression du modèle de simulation.

Simulation 5.11 *Pression:* 20.5 18.0bar, *changement:* 0 – 1h.



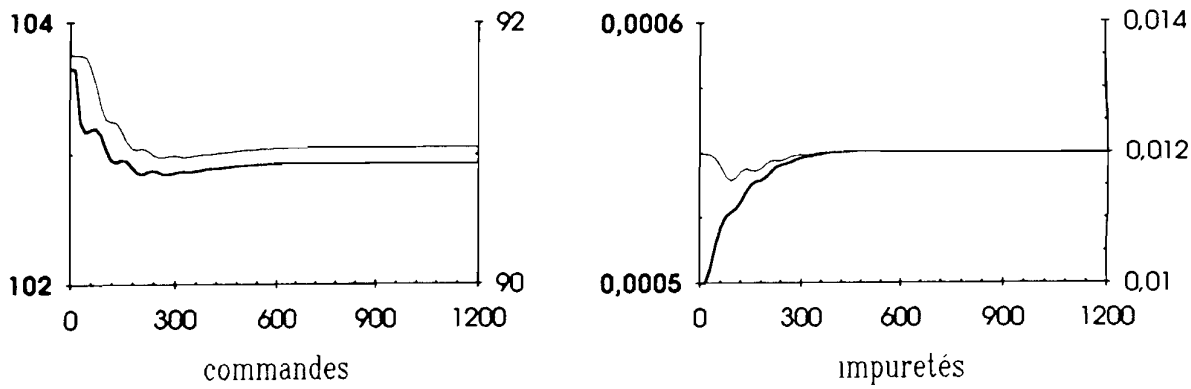
Le changement de pression est important avec 10%, et déplace beaucoup les équilibres, ce qui entraîne une modification importante sur les commandes. Stabilisation normale.

5.10 Consignes d'impureté.

La stabilisation sur un changement de consigne est aussi rapide que pour d'autres perturbations, indépendamment de l'amplitude et de l'étalement du changement. Le bouclage supporte de très fortes variations des consignes: les simulations montrent des changements jusqu'au facteur 10 et des oscillations. Ici aussi, pour les oscillations, la sortie correspondant à la consigne perturbée oscille mollement autour de la moyenne de la consigne, qui est le milieu des deux valeurs extrêmes, et l'autre sortie oscille autour de sa consigne constante. La colonne ne réagit pas avant 15min, à l'instant où la première commande

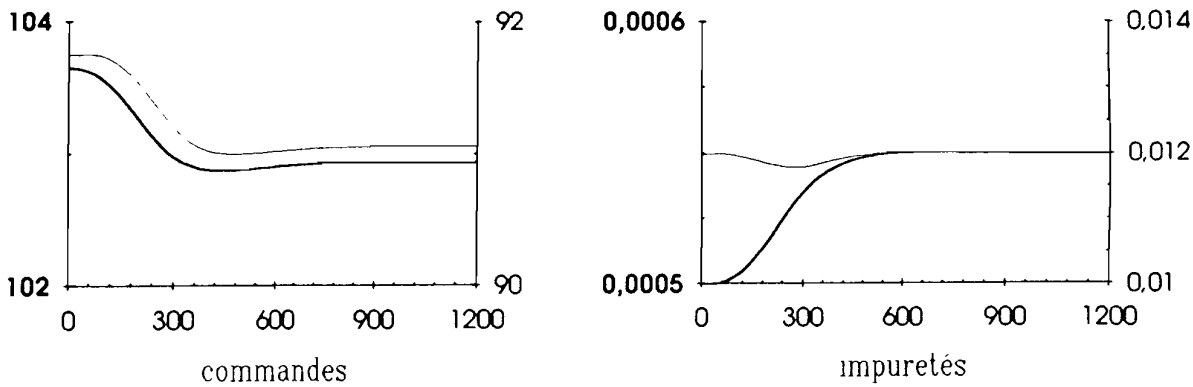
Un changement en épuisement engendre plus d'oscillations sur la sortie de rectification que l'inverse. La différence est due à la propagation plus rapide du débit vapeur que du débit liquide, qui entraîne un délai différent sur la deuxième commande pour maintenir le ratio dans la section dont la consigne n'a pas changé: on voit nettement sur les simulations que la commande de reflux de rectification suit celle de rebouillage de plus près que l'inverse.

Simulation 5.12 *Rectification:* 5.0E-4 – 5.5E-4, *changement sans délai.*



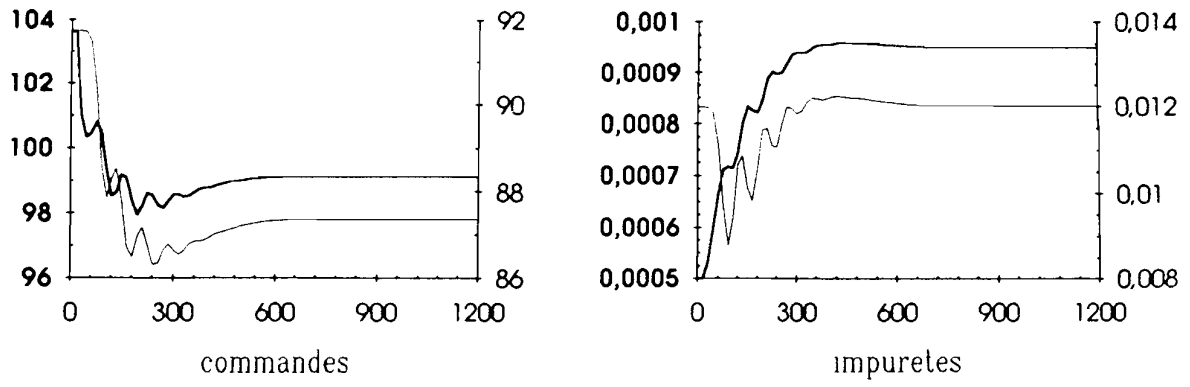
Stabilisation normale.

Simulation 5.13 *Rectification:* 5.0E-4 – 5.5E-4, *changement:* 0 – 5h.



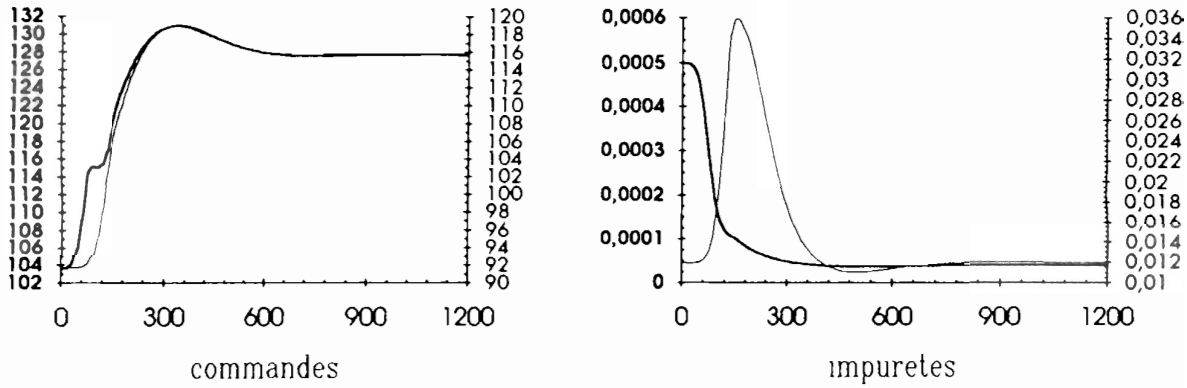
Même perturbation que **5.12**, mais étalée: les réponses sont douces.

Simulation 5.14 *Rectification:* 5.0E-4 – 9.5E-4, *changement sans délai.*



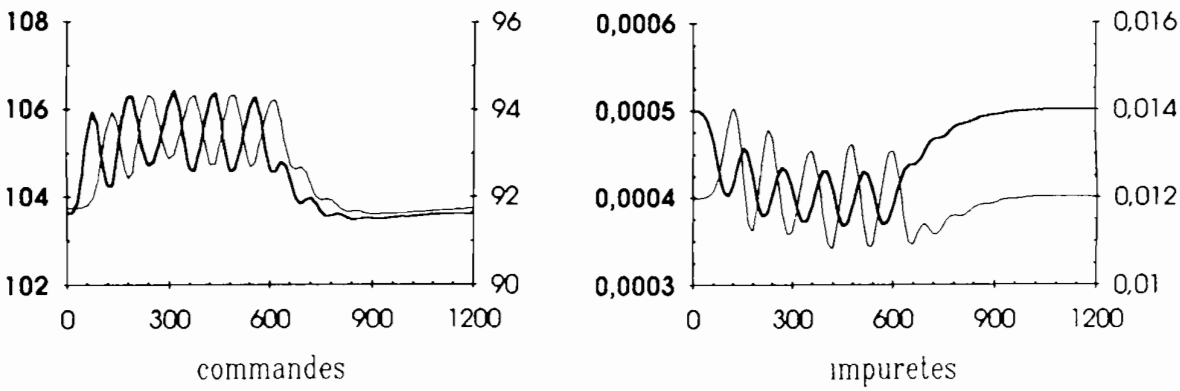
La consigne d'impureté est doublée. Stabilisation normale.

Simulation 5.15 *Rectification:* 5.0E-4 – 0.4E-4, *changement:* 0 – 1h.



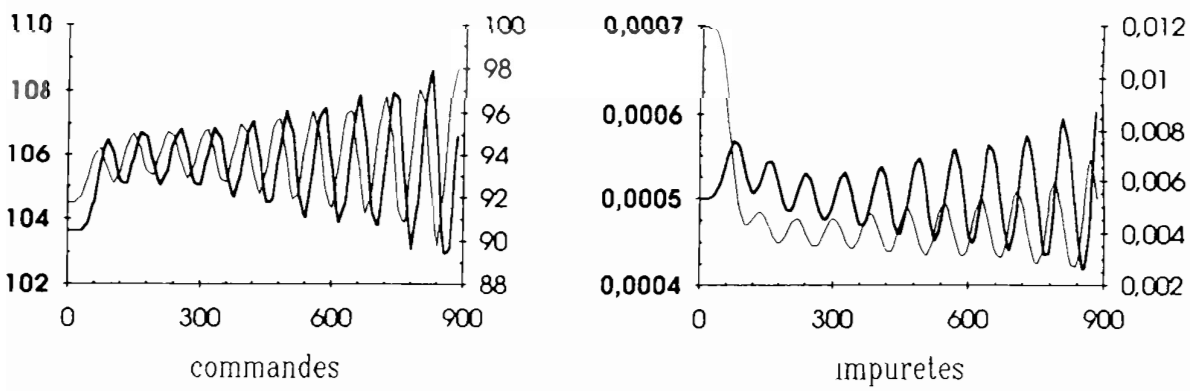
La consigne d'impureté est divisée par 12; les sorties se stabilisent normalement, mais celle d'épuisement s'écarte beaucoup de sa consigne, qui reste pourtant constante.

Simulation 5.16 *Rectification:* 5.0E-4 3.0E-4, *oscillations:* 5 * 2h.



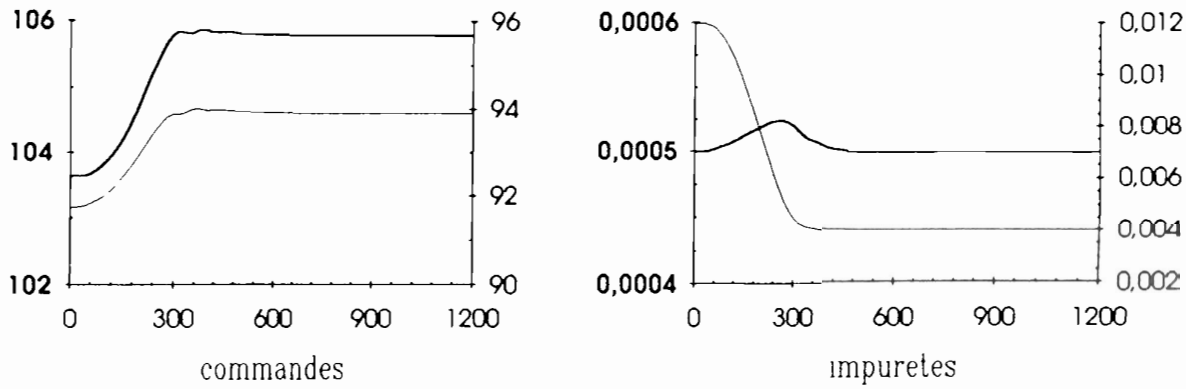
Les sorties se stabilisent normalement après la fin des oscillations.

Simulation 5.17 *Epuisement:* 1.2E-2 0.4E-2, *changement:* 0 1h.



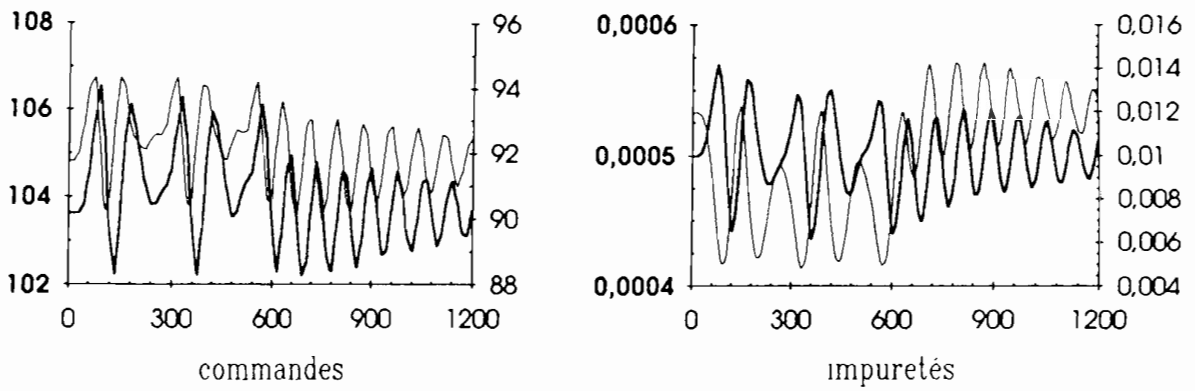
La consigne en épuisement est divisée par 3 seulement, mais trop vite: le bouclage déstabilise la colonne, sans que le calcul des commandes signale quelque chose.

Simulation 5.18 *Epuisement:* 1.2E-2 0.4E-2, *changement:* 0 – 5h.



Même changement de consigne que **5.17**, mais plus étalé: le bouclage stabilise normalement. Il est plus difficile de réduire la consigne en épuisement qu'en rectification parce que le ratio en épuisement est proche de 1

Simulation 5.19 *Epuisement:* 1.2E-2 0.4E-2, *oscillations:* 5 * 2h.

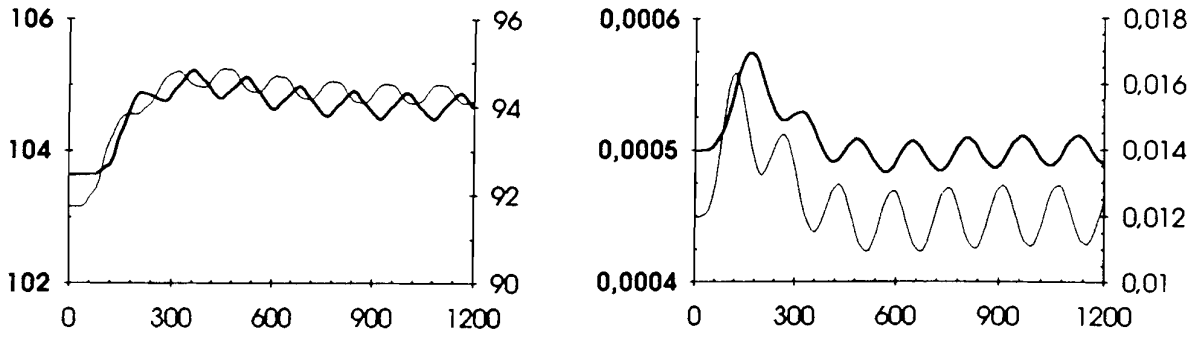


La consigne descend aussi bas qu'en simulation **5.17**, et le même problème se présente: les débits oscillent beaucoup et la colonne se stabilise très lentement lorsque la consigne revient à sa valeur initiale.

5.11 Paramètres dans le calcul de la commande.

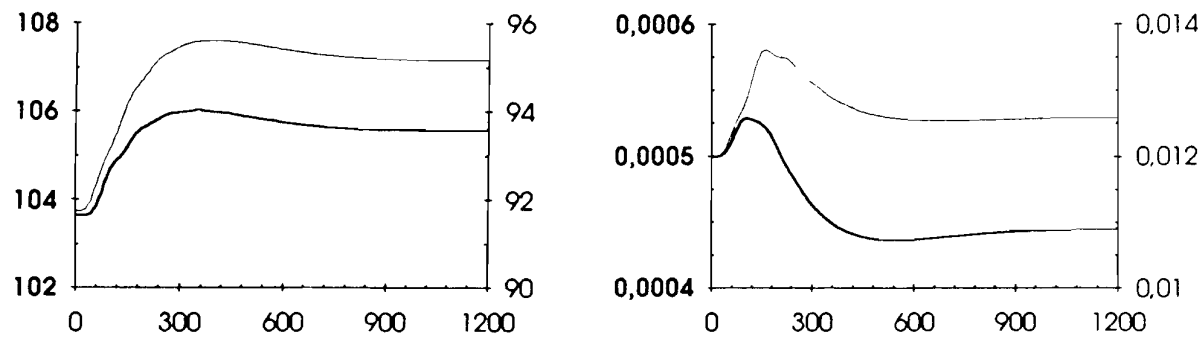
Nous avons essayé le comportement du bouclage lorsque le retard dans le bouclage augmente, soit avec de grands intervalles entre les calculs de la commande sur le modèle agrégé, soit par de grandes constantes de temps dans le lissage. Nous montrons ici une simulation avec un intervalle de calcul grand qui est à la limite de déstabiliser le bouclage.

Simulation 5.20 *Ethène:* 0.82 – 0.87, *changement:* 0 – 1h; *intervalle de calcul:* 40min, *constante du lissage:* 2 * 15min.



Même perturbation que **5.2**. Le bouclage est à la limite de la divergence à cause d'un trop grand retard — un intervalle de calcul plus grand ou une autre constante de lissage déstabilisent alors complètement la colonne. D'autres simulations ont montré que le bouclage reste stable pour cette même perturbation jusqu'à des constantes de lissage de 2 * 30min, si la commande est toujours calculée toutes les 15min. Il y a en définitive un large domaine où le bouclage oscille mais reste stable.

Simulation 5.21 *Ethène:* 0.82 0.87, *changement:* 0 – 1h; *pression constante dans le modèle de commande.*



Mêmes entrées que **5.2**; la commande utilise des valeurs de pression constantes qui correspondent à l'état initial: les fonctions de thermodynamique coïncident initialement mais plus ensuite. Ceci introduit un écart important entre les agrégations et la colonne. Le bouclage ne peut plus faire rejoindre les consignes. La stabilisation est un peu plus longue: plutôt 7–8h. L'effet est si important parce que les étages de tête de la colonne sont proches des conditions critiques: l'écart des sorties n'est pas acceptable alors que les pressions ne diffèrent que très peu.

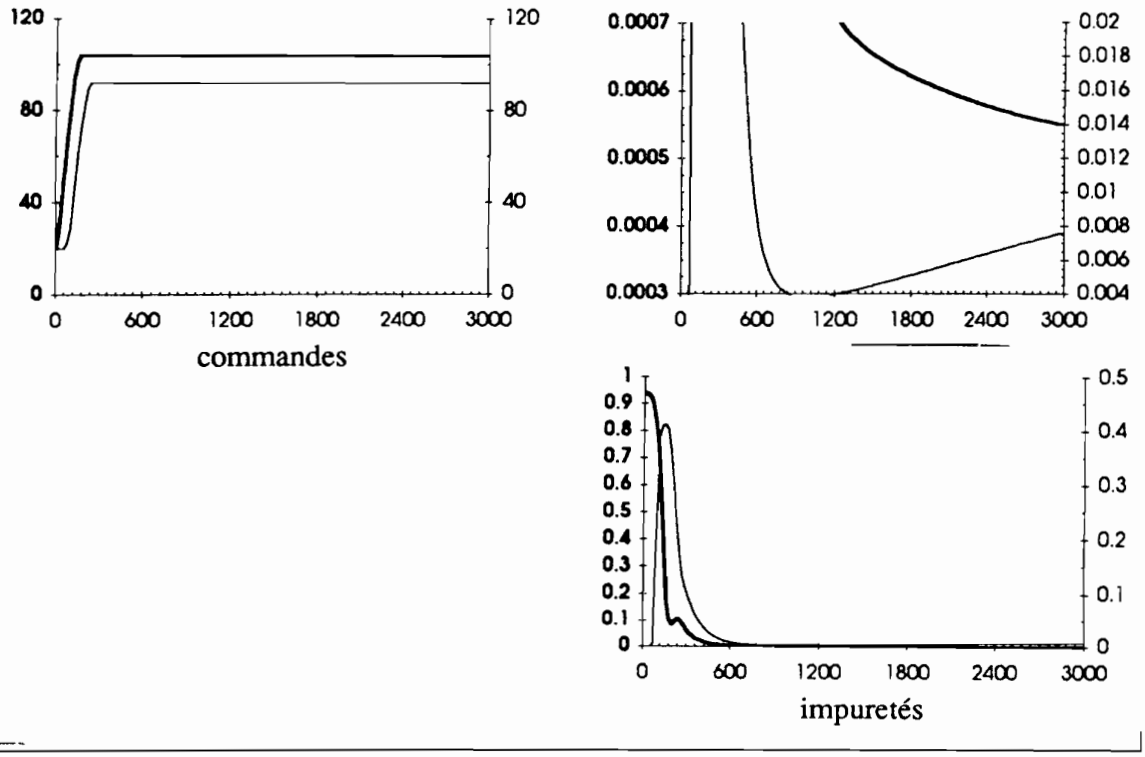
5.12 Démarrage.

Le démarrage d'une colonne est une opération longue: on ne peut boucler la commande que lorsque les impuretés sont déjà suffisamment proches des consignes, pour que le bouclage soit effectivement stable. Amener la colonne à un point de fonctionnement par des

Le démarrage est simulé ici selon une méthode utilisée dans l'industrie: la colonne est mise en marche remplie d'un seul constituant (ici l'éthane) avec des recyclages suffisants pour avoir les deux phases sur tous les étages. Le point de fonctionnement à rejoindre est l'état statique initial des simulations ci-dessus: les consignes ont cette valeur dès le début, et l'alimentation varie après le temps zéro pour prendre cette composition. La commande par agrégation est bouclée dès qu'elle peut être calculée, et conserve les ratios jusque là — pour les simulation montrées ici, à environ 2h en rectification et à environ 3h en épuisement. Les commandes et les impuretés passent la majeure partie de leur variation en 7–10h, mais cette variation brutale excite l'hydrodynamique, ce qui nécessite un long intervalle pour stabiliser complètement la colonne ensuite.

L'alimentation varie pour toutes les simulations ci-après: *Éthane:* 0.95 – 0.17, *changement:* 0 – 60min; *Débit d'alimentation:* 4.0 – 34.0kmol/min, *changement:* 0 – 3h. L'alimentation est sous phase vapeur et monte donc: le reflux augmente d'abord, et le rebouillage une fois que le reflux a descendu la colonne. L'alimentation n'est pas vraiment pure en éthane initialement, parce que simulateur ne peut pas calculer les équilibres sur tous les étages pour une valeur plus haute.

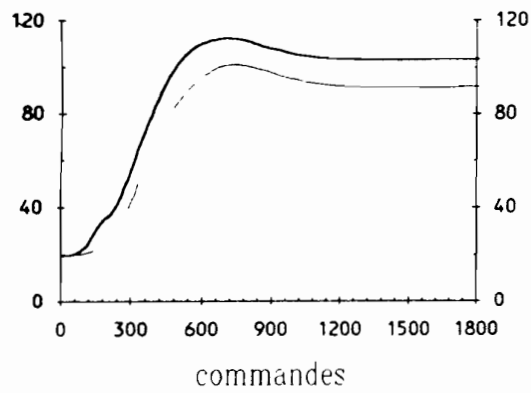
Simulation 5.22 *Boucle ouverte; Reflux: prend la valeur calculé par avance, changement:* 0 – 3h*; Rebouillage: prend la valeur calculé par avance, changement:* 1 – 4h.



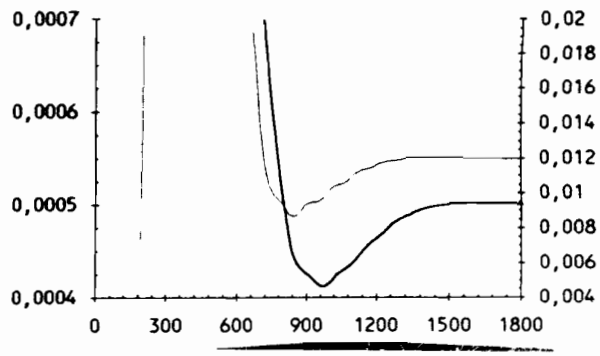
Les impuretés sont proches des consignes après environ 15h — une commande linéaire pourrait être bouclée après ce délai.

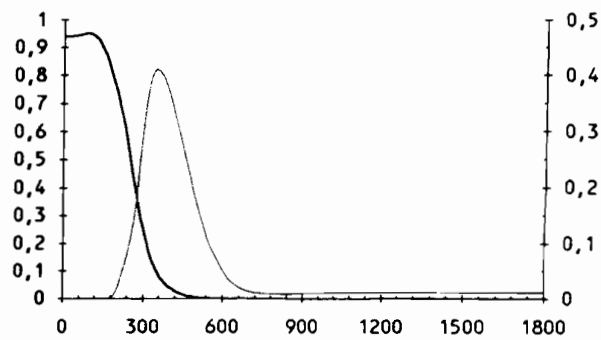
La capacité de calculer la commande dépend bien sûr de l'algorithme — nous utilisons ici un algorithme de type Newton sur l'ensemble des équations de l'agrégation, qui essaie le calcul à partir de la même initialisation jusqu'à réussir, et conserve ensuite le résultat d'un calcul pour initialiser le suivant. Malgré de nombreux essais, il n'a pas été possible de calculer la commande de manière à permettre de commencer le bouclage plus tôt, par exemple en donnant au début les vraies valeurs d'impureté aux consignes plutôt que directement les valeurs désirées à terme. Il est perdu beaucoup de temps par le fait que l'impureté du résidu atteigne des valeurs autour de 40% avant que la commande puisse être calculée, alors qu'elle part presque de zéro et se stabilise ensuite près de 1%.

Simulation 5.23 *Agrégation de rectification initialisée à l'état statique de départ, d'épuisement à celui à atteindre; Intervalle de calcul:* 10min, *Lissage:* 2 * 15min.



commandes

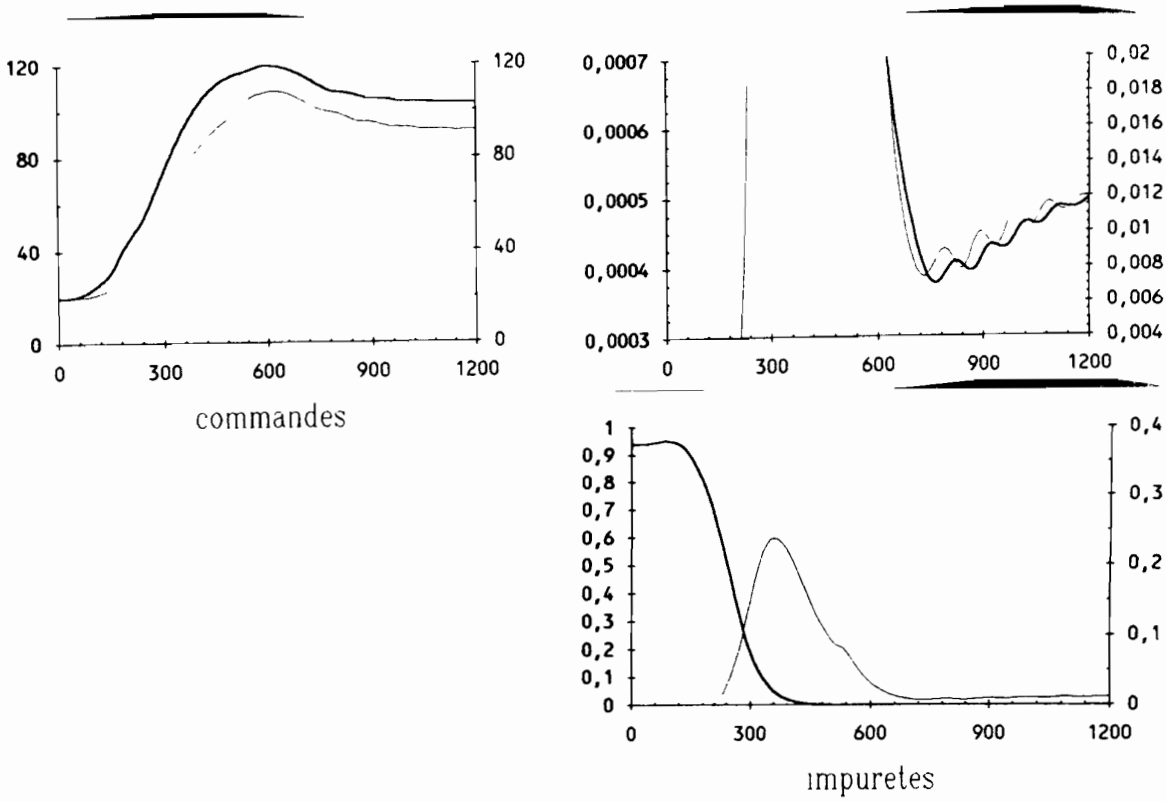




impuretes

La commande est calculée à intervalles plus rapprochés avec le même lissage; il n'y a plus d'oscillation sur les débits.

Simulation 5.24 *Agrégation de rectification et d'épuisement initialisées à l'état statique à atteindre; Intervalle de calcul:* 10min, *Lissage:* 2 * 5min.



La commande est aussi calculée à intervalles plus rapprochés, mais le lissage a la même constante que pour les simulations en régime normal. La colonne se stabilise en 20h seulement, avec de faibles oscillations.

5.13 Conclusion.

Un modèle de commande obtenu par agrégation nécessite peu de paramètres. La construction du modèle dynamique sur lequel il repose est classique. Les compartiments d'agrégation doivent être choisis assez grands pour permettre des mesures significatives des compositions.

Le bouclage par un modèle de commande agrégé stabilise la colonne sur un large domaine. Les simulations que nous avons reproduites montrent des changements importants du point de fonctionnement: à cause de la composition de l'alimentation (**5.4** ou **5.5**), de la pression (**5.11**), ou de la consigne d'impureté au soutirage. La colonne peut se stabiliser même après des oscillations causées soit par des oscillations sur une entrée soit par une commande amenant au bord du domaine atteignable (**5.16**). Le démarrage de la colonne est un peu plus rapide si on boucle rapidement avec le modèle agrégé.

Dans notre implémentation sur un MICROVAX II, le calcul du bouclage prend environ une demi-minute et il suffit d'un calcul toutes les 15 minutes.

Un programme de commande de la colonne réelle nécessite

— d'ajouter des paramètres d'ajustement (si possible continus) qu'il faut recalculer en permanence, puisque le modèle de commande ne peut pas décrire exactement la colonne réelle;

— de filtrer les mesures sur la colonne réelle, qui sont fortement bruitées, ce qui allonge les calculs sur le modèle de commande;

— de disposer de mesures des débits internes; pour estimer les débits dans toute la colonne, il faut recourir à une hypothèse de débits uniformes telle que celle du paragraphe A.5 (ce qui évite de calculer les bilans énergétiques), ou sinon, calculer le modèle de commande en entier, y compris le compartiment agrégé autour de l'alimentation;

— de disposer d'ordinateurs installés pour commander les colonnes avec des mémoires suffisantes pour calculer le système de commande en entier.

Bibliographie

[1] S. Bacha and M. Idir. Approche géométrique du problème du rejet des perturbations — Application à un modèle non-linéaire de colonne à distiller. Projet de fin d'études, E.N. Polytechnique d'Alger, janvier 1982.

[2] R. Balian. *Physique statistique.* Ecole Polytechnique, département de physique, Palaiseau, 1984.

[3] I. Bazarov. *Thermodynamique.* Physique. Mir, Moscou, 1983, 1989.

[4] A. Benallou, D. E. Seborg, and D. A. Mellichamp. Dynamic compartmental models for separation processes. *A.I.Ch.E. journal*, 32:1067–1078, 1986.

[5] S. L. Brenan, K. E. Campbell and L. R. Petzold. *Numerical solutions of initial-value problems in differential-algebraic equations.* North Holland, Elsevier, 1989.

[6] G. D. Byrne and A. C. Hindmarsh. A polyalgorithm for the numerical solution of ordinary differential equations. *A.C.M. transactions on mathematical software*, 1(1):71-96, 1975.

[7] G. D. Byrne, A. C. Hindmarsh, K. R. Jackson, and H. G. Brown. A comparison of two O.D.E.-codes — GEAR and EPISODE. *Computers and chemical engineering*, 1:133–147, 1977

[8] E. Canon. Étude mathématique de deux modèles de colonne à distiller: modèle discret à étages théoriques, modèle continu hyperbolique. Thèse de doctorat, Université J. Monet de Saint-Étienne, Janvier 1990.

[9] E. Canon and F. James. Résolution du problème de Cauchy pour certains systèmes hyperboliques intervenant en génie chimique. École polytechnique, centre de mathématiques appliquées, Palaiseau, janvier 1990. numéro 209.

[10] J. Carr. *Applications of centre manifold theory*, volume 35 of *Applied mathematical sciences.* Springer, New York, 1981.

[11] Y. Creff. Simulation dynamique et commande non-linéaire des colonnes à distiller. Thèse de doctorat, E.N.S. des Mines de Paris — CAS, 1992. A paraître.

[12] Y. Creff, P. Rouchon, and J. Lévine. Qualitative behavior of distillation columns and their control. In *E.C.C. '91*, Grenoble, France, July 1991. E.C.C., Hermes, Paris, France.

[13] A. Feng, C. D. Holland, and S. E. Gallun. Development and comparison of a generalized semi-implicit Runge-Kutta method with Gear's method for systems of coupled differential and algebraic equations. *Computers and chemical engineering*, 8(1):51–59, 1984.

[14] M. Fliess, J. Lévine, and P. Rouchon. Index of a general differential-algebraic implicit system. In *Proceedings of the M.T.N.S.*, Kobe, Japan, 1991. M.T.N.S. A paraître.

[15] M. Fliess, J. Lévine, and P. Rouchon. Index of a general linear time-varying system. In *Proceedings of the first european control conference*, pages 768–772, Grenoble, France, July 1991. E.C.C., Hermes, Paris, France.

[16] S. E. Gallun and C. D. Holland. Gear's procedure for the simultaneous solution of differential and algebraic equations with application to unsteady state distillation problems. *Computers and chemical engineering*, 6(3):231–244, 1982.

[17] R. Gani, C. A. Ruiz, and I. T. Cameron. A generalized model for distillation columns. *Computers and chemical engineering*, 10(3):181–186, 1986.

[18] F. R. Gantmacher. *Théorie des matrices*, volume 2. Dunod, Paris, 1966.

[19] A. Gaunand. *Génie de la réaction chimique.* E.N.S. des Mines de Paris, 1982.

[20] J. P. Gauthier, G. Bornard, S. Bacha, and M. Idir. Rejet des perturbations pour un modèle non-linéaire de colonne à distiller. In *Développement et utilisation d'outils et modèles mathématiques en automatique, analyse des systèmes et traitement du signal*, pages 659–673, Paris, 1983. C.N.R.S.

[21] C. W. Gear. Simultaneous numerical solution of differential-algebraic equations. *I.E.E.E. transactions on circuit theory*, 18(1), 1971.

[22] D. Gritsis, C. C. Pantelides, and R. W. H. Sargent. The dynamic simulation of transient systems described by index two differential-algebraic equations. In *P.S.E. Conference*, Sydney, Australia, august 1988.

[23] E. Haner, C. Lubich, and M. Roche. *The Numerical Solution of Differential-Algebraic Systems by Runge-Kutta Methods.* Lecture notes in Mathematics. Springer, 1989.

[24] C. D. Holland. *Fundamentals and modelling of separation processes.* International series in the physical and chemical engineering sciences. Prentice hall, 1975.

[25] C. D. Holland. *Fundamentals of multicomponent distillation.* McGraw-Hill, 1981

[26] A. Isidori. *Nonlinear control systems.* Communication and control engineering. Springer, 1989.

[27] A. Isidori, A. Krener, C. Gori-Giorgi, and S. Monaco. Nonlinear decoupling via feedback. *I.E.E.E. transactions on automatic control*, 26(2):331–345, 1981.

[28] K. R. Jackson and R. Sacks-Davis. An alternative implementation of variable step-size multistep formulas for stiff O.D.E.s. *A.C.M. transactions on mathematical software*, 6(3):295–318, 1980.

[29] F. James. Sur la modélisation mathématique des équilibres diphasiques et des colonnes de chromatographie. Thèse de doctorat, École polytechnique, Palaiseau, Novembre 1990.

[30] C. J. King. *Separation processes.* Chemical Engineering Series. McGraw-Hill, 1971.

[31] P. V. Kokotovic. Application of singular perturbation techniques to control problems. *S.I.A.M. Rev.*, 26:501–550, 1984.

[32] J. Lévine and P. Rouchon. Disturbance rejection and integral control of agregated nonlinear distillation models. In *7th international conference on analysis and optimization of systems.* Springer, june 1986. Lecture notes in control and information sciences.

[33] J. Lévine and P. Rouchon. Quality control of binary distillation columns via nonlinear aggregated models. *Automatica*, 27(3):463–480, 1991

[34] N. G. Lloyd. *Degree theory.* Cambrige university press, Cambrige, 1978.

[35] P. Lötstedt and L. R. Petzold. Numerical solution of nonlinear differential equations with algebraic constraints (I) — Convergence results for backward differentiation formulas. *Mathematics of computation*, 46(174):491–516, 1986.

[36] W. Malesiński. *Azeotropy and other theoretical problems of vapor-liquid equilibrium.* Wiley interscience, New York, 1965.

[37] R. Marino and P. V. Kokotovic. A geometric approach to nonlinear singularly perturbed control systems. *Automatica*, 24:31–41, 1988.

[38] T. Mrziglod. Zur Theorie und numerischen Realisierung von Lösungsmethoden bei Differentialgleichungen mit angekoppelten algebräischen Gleichungen. Diplomarbeit, Universität zu Köln, 1987

[39] H. Nijmeijer and A. J. van der Schaft. *Nonlinear dynamical control systems.* Springer, 1990.

[40] C. C. Pantelides. The consistent initialization of differential-algebraic systems. *S.I.A.M. journal of scientific and statistical computation*, 9, 1988.

[41] C. C. Pantelides, D. Gritsis, K. R. Morison, and R. W. H. Sargent. The mathematical modeling of transient systems using differential-algebraic equations. *Computers and chemical engineering*, 12:449–454, 1988.

[42] L. R. Petzold. Differential-algebraic equations are not O.D.E.s. *S.I.A.M. journal of scientific and statistical computation*, 3(3):367–384, 1982.

[43] L. R. Petzold. Recent developments in the numerical solution of differential-algebraic systems. In *8th international conference on computing methods in applied sciences and engineering (I)*, pages 7–24, Versailles, France, december 1987. I.N.R.I.A.

[44] L. R. Petzold and P. Lötstedt. Numerical solution of nonlinear differential equations with algebraic constraints (II) — Practical implications. *S.I.A.M. journal of scientific and statistical computation*, 7:720–733, 1986.

[45] H. H. Rosenbrock. A Liapunov function with applications to some nonlinear physical systems. *Automatica*, 1:31–53, 1962.

[46] P. Rouchon. Simulation dynamique et commande non-linéaire des colonnes à distiller. Thèse de doctorat, E.N.S. des Mines de Paris — CEREP, mars 1990.

[47] J. Schwartzentruber. *Notions de thermodynamique appliquée — calcul des propriétés des phases homogènes et de l'équilibre entre phases.* E.N.S. des Mines de Paris, 1988.

[48] J. Schwartzentruber, H. Renon, R. Bloise, and N. Ammar. *Simulation des procédés continus de transformation de la matière*, cours IV. E.N.S. des Mines de Paris, 1979, 1989.

[49] F. G. Shinskey. *Distillation control.* Chemical engineering. McGraw-Hill, 1984,1977

[50] G. Soave. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, 27:1197–1203, 1972.

[51] G. Soave. Direct calculation of pure compound vapor pressures through cubic equations of state. *Fluid Phase equilibria*, 31:203–207, 1986.

[52] G. Stephanopoulos. *Chemical process control — an introduction to theory and practice.* International series in the physical and chemical engineering sciences. Prentice hall, 1984.

[53] T Takamatsu, I. Hashimoto, and Y. Nakai. A geometric approach to multivariable system design of a distillation column. *Automatica*, 15:387–402, 1979.

[54] M. van Winkle. *Distillation.* Chemical Engineering Series. McGraw-Hill, 1967

Annexe A

Résultats.

A.1 Le degré topologique.

La définition axiomatique suivante nous suffit ici: le **degré** est une fonction entière $\deg(\varphi, \mathbb{D}, p)$ définie pour les ouverts bornés $\mathbb{D}$ de $\mathbb{R}^n$, les fonctions φ continues de l'adhérence $\bar{\mathbb{D}}$ vers $\mathbb{R}^n$, et les points p de $\mathbb{R}^n$ [34]

— qui vérifie pour la fonction identité I, $\deg(I, \mathbb{D}, p)$ vaut 1 si $p \in \mathbb{D}$ et 0 sinon;

— qui vérifie pour les points p hors de l'image du bord $\varphi(\partial\mathbb{D})$, $\deg(\varphi, \mathbb{D}, p) = \deg(\varphi - p, \mathbb{D}, 0)$;

— qui est additive sur les domaines: pour deux ouverts disjoints $\mathbb{D}_1$ et $\mathbb{D}_2$ inclus dans $\mathbb{D}$ et $p \notin \varphi(\bar{\mathbb{D}} - (\mathbb{D}_1 \cup \mathbb{D}_2))$, on a: $\deg(\varphi, \mathbb{D}, p) = \deg(\varphi|_{\mathbb{D}_1}, \mathbb{D}_1, p) + \deg(\varphi|_{\mathbb{D}_2}, \mathbb{D}_1, p)$;

— qui est invariante par homotopie: pour un chemin continu η d'un intervalle $\mathbb{J}$ de $\mathbb{R}$ vers les fonctions continues sur $\bar{\mathbb{D}}$, $\deg(\eta(t), \mathbb{D}, p)$ est constant sur $\mathbb{J}$ si p ne se trouve sur l'image du bord du domaine $\eta(t)(\partial\mathbb{D})$ pour aucun $t \in \mathbb{J}$

Les deuxième et quatrième propriétés impliquent que le degré est constant en p sur les composantes connexes de $\mathbb{R}^n - \varphi(\partial\mathbb{D})$: pour un chemin continu θ d'un intervalle $\mathbb{J}$ de $\mathbb{R}$ vers $\mathbb{R}^n - \varphi(\partial\mathbb{D})$, $\deg(\varphi, \mathbb{D}, \theta(t)) = \deg(\varphi - \theta(t), \mathbb{D}, 0)$, qui ne dépend pas de t car 0 ne se trouve alors sur l'image du bord $\partial\mathbb{D}$ par $\varphi - \theta(t)$ pour aucun t On a la propriété que si le degré $\deg(\varphi, \mathbb{D}, p) \neq 0$, alors p a un antécédent par φ

Nous ne calculons directement le degré que pour des fonctions continûment dérivables en des points qui ne sont image que de points réguliers: en notant $J = \det \nabla\varphi$ la **jacobienne**, le déterminant de la matrice des dérivées partielles de φ, pour p un point de $\mathbb{R}^n$ qui ne soit pas sur l'image $\varphi(\partial\mathbb{D})$ du bord du domaine et tel que $J(q) \neq 0$ si $\varphi(q) = p$, le degré vaut

$$\deg(\varphi, \mathbb{D}, p) = \sum_{\varphi(q)=p} \text{sign } J(q)$$

La somme est finie à cause de la condition $J(q) \neq 0$

A.2 L'inversion des fonctions simplexe-relatives.

Théorème A.1 *Une fonction simplexe-relative continue est surjective.*

Preuve. Nous calculons le degré de la fonction, dont la définition est rappelée au paragraphe A.1: pour une fonction simplexe-relative continue $f : q \mapsto p$, l'homotopie

$$\eta(t) : q \mapsto (1-t)f(q) + tq$$

pour $t \in [0,1]$ est continue de $[0,1]$ vers l'ensemble des fonctions continues de $\bar{\mathbb{S}}(\mathbf{C})$ vers lui-même. L'homotopie $\eta(t)$ est simplexe-relative pour tout $t \in [0,1]$ puisqu'elle est un barycentre à coefficients positifs entre f et l'identité I Un point p à l'intérieur du simplexe n'appartient donc jamais à l'image $\eta(t)(\partial\mathbb{S}(\mathbf{C})) = \partial\mathbb{S}(\mathbf{C})$ du bord du simplexe par l'homotopie quand t décrit $[0,1]$, et $\deg(f, \mathbb{S}(\mathbf{C}), p) = \deg(I, \mathbb{S}(\mathbf{C}), p) = 1$ pour $p \in \mathbb{S}(\mathbf{C})$: chaque p a donc un antécédent. □

Théorème A.2 *Une fonction simplexe-relative* C^1 *dont la jacobienne ne s'annule pas est un difféomorphisme.*

Preuve. Comme la fonction est continûment dérivable, la jacobienne est continue, et de signe constant puisqu'elle ne s'annule pas. Le degré est au signe près le nombre exact de solutions, puisque les termes de la somme définissant le degré valent alors tous soit $+1$ soit -1 Ainsi, $\deg(f, \mathbb{S}(\mathbf{C}), p) = 1$ pour tout $p \in f(\mathbb{S}(\mathbf{C})) = \mathbb{S}(\mathbf{C})$ signifie que pour chaque p existe exactement un q tel que $f(q) = p$ Autrement dit, la fonction est inversible globalement, et l'inverse est continûment dérivable parce qu'on peut inverser la fonction localement en tout point, vu que la jacobienne ne s'annule pas. □

A.3 La forme locale de l'équilibre.

Théorème A.3 *Si, pour un mélange en équilibre liquide-vapeur, les enthalpies partielles de vaporisation sont égales pour tous les constituants, alors la relation isobare entre les compositions liquide et vapeur a un jacobien défini positif.* [11]

Preuve. Nous notons $\mathbf{C}$ l'ensemble des constituants, $\mathbf{c}$ leur nombre, les quantités des constituants dans les phases liquide et vapeur $N^{\mathbf{L}} = [N_a^{\mathbf{L}}]_{a\in\mathbf{C}}$ et $N^{\mathbf{V}} = [N_a^{\mathbf{V}}]_{a\in\mathbf{C}}$ (l'unité de matière n'est pas nécessairement la mole), la pression P et la température T Nous notons les rétentions complètes $\bar{N}^{\mathbf{L}} = \sum_{a\in\mathbf{C}} N_a^{\mathbf{L}}$, $\bar{N}^{\mathbf{V}} = \sum_{a\in\mathbf{C}} N_a^{\mathbf{V}}$, les compositions $X = [N_a^{\mathbf{L}}/\bar{N}^{\mathbf{L}}]_{a\in\mathbf{C}}$ et $Y = [N_a^{\mathbf{V}}/\bar{N}^{\mathbf{V}}]_{a\in\mathbf{C}}$ Nous choisissons comme coordonnées indépendantes sur le simplexe les $\mathbf{c}-1$ premières fractions $\mathbf{x} = [N_a^{\mathbf{L}}/\bar{N}^{\mathbf{L}}]_{a=1..\mathbf{c}-1}$ et $\mathbf{y} = [N_a^{\mathbf{V}}/\bar{N}^{\mathbf{V}}]_{a=1..\mathbf{c}-1}$ Le choix des coordonnées n'est pas important pour le calcul du jacobien, vu que le jacobien est défini indépendamment des coordonnées. Pour les calculs matriciels suivants, les $N^{\mathbf{L}}$, $N^{\mathbf{V}}$, X et Y sont des vecteurs colonne de dimension $\mathbf{c}$, les $\mathbf{x}$ et $\mathbf{y}$ des vecteurs colonne de dimension $\mathbf{c}-1$ Nous notons $\mathbb{1}$ le vecteur colonne de dimension $\mathbf{c}$ constitué uniquement de 1

Nous écrivons l'équilibre thermodynamique avec l'égalité des potentiels chimiques $\mu^{\mathbf{L}} = [\mu_a^{\mathbf{L}}]_{a\in\mathbf{C}}$ et $\mu^{\mathbf{V}} = [\mu_a^{\mathbf{V}}]_{a\in\mathbf{C}}$ comme fonctions de la pression, de la température et des quantités de matière

$$\mu^{\mathbf{L}}(N^{\mathbf{L}}, T, P) \quad = \quad \mu^{\mathbf{V}}(N^{\mathbf{V}}, T, P) \quad , \tag{A.1}$$

l'équilibre en pression et en température étant écrit implicitement par le fait que les mêmes T et P valent pour les deux phases. Les potentiels chimiques sont les enthalpies libres

partielles $\mu_a(N,T,P) = \left(\dfrac{\partial G}{\partial N_a}\right)_{N,T,P}$ Pour un déplacement infinitésimal de l'équilibre à pression constante, on obtient

$$\frac{\partial \mu^{\mathrm{L}}}{\partial N^{\mathrm{L}}}\,\mathrm{d}N^{\mathrm{L}} + \frac{\partial \mu^{\mathrm{L}}}{\partial T}\,\mathrm{d}T \quad = \quad \frac{\partial \mu^{\mathrm{V}}}{\partial N^{\mathrm{V}}}\,\mathrm{d}N^{\mathrm{V}} + \frac{\partial \mu^{\mathrm{V}}}{\partial T}\,\mathrm{d}T \tag{A.2}$$

Comme les $\mu(N,T,P)$ sont homogènes de degré 0 en fonction des N, la matrice des dérivées partielles $\partial\mu/\partial N$ a le vecteur N dans son noyau, donc X aussi. On a

$$\frac{\partial \mu^{\mathrm{L}}}{\partial N^{\mathrm{L}}}\,\mathrm{d}N^{\mathrm{L}} \quad = \quad \frac{\partial \mu^{\mathrm{L}}}{\partial N^{\mathrm{L}}}(\,\mathrm{d}\bar{N}^{\mathrm{L}}X + \bar{N}^{\mathrm{L}}\,\mathrm{d}X) \quad = \quad \bar{N}^{\mathrm{L}}\frac{\partial \mu^{\mathrm{L}}}{\partial N^{\mathrm{L}}}\,\mathrm{d}X$$

La matrice $\partial\mu^{\mathrm{L}}/\partial N^{\mathrm{L}}$ est homogène de degré -1 en fonction de N^{L}, donc $\bar{N}^{\mathrm{L}}(\partial\mu^{\mathrm{L}}/\partial N^{\mathrm{L}})$ est homogène de degré 0, c'est-à-dire qu'on peut considérer l'expression comme fonction de X ou de $\mathbf{x}$

Les dérivées partielles des potentiels chimiques par rapport à T valent

$$\begin{aligned}\frac{\partial \mu_a}{\partial T} \quad &= \quad \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial T}\right)_{N,T,P} \quad = \quad \left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial G}{\partial N_a}\right)_{N,T,P} \quad = \quad \left(-\frac{\partial S}{\partial N_a}\right)_{N,P,T} \\ &= \quad -\frac{1}{T}\left(\frac{\partial (TS)}{\partial N_a}\right)_{N,P,T} \quad = \quad -\frac{1}{T}\left(\frac{\partial (H-G)}{\partial N_a}\right)_{N,P,T} \quad = \quad -\frac{1}{T}(h_a - \mu_a)\quad ,\end{aligned} \tag{A.3}$$

où h_a est l'enthalpie partielle, définie par $h_a = (\partial H/\partial N_a)_{N,P,T}$

Nous faisons l'hypothèse que les enthalpies partielles de vaporisation des constituants sont égales: notons h^{LV} la valeur commune des $h_a^{\mathrm{V}} - h_a^{\mathrm{L}}$ Puisque $\mu_a^{\mathrm{L}} = \mu_a^{\mathrm{V}}$ pour tous les a, l'équation (A.2) devient

$$\bar{N}^{\mathrm{L}}\frac{\partial \mu^{\mathrm{L}}}{\partial N^{\mathrm{L}}}\,\mathrm{d}X \quad = \quad \bar{N}^{\mathrm{V}}\frac{\partial \mu^{\mathrm{V}}}{\partial N^{\mathrm{V}}}\,\mathrm{d}Y - \left(h^{\mathrm{LV}}\frac{\mathrm{d}T}{T}\right)\mathbb{1}\quad , \tag{A.4}$$

La matrice de dimension $\mathbf{c} \times (\mathbf{c}-1)$

$$\Pi = \begin{pmatrix} 1 & & 0 \\ & \cdot & \\ 0 & & 1 \\ -1 & \cdot & -1 \end{pmatrix}$$

permet de réduire l'équation aux coordonnées indépendantes: $\mathrm{d}X = \Pi\,\mathrm{d}\mathbf{x}$ et $\mathrm{d}Y = \Pi\,\mathrm{d}\mathbf{y}$ En *multipliant* par la transposée Π' à gauche, il vient

$$\bar{N}^{\mathrm{L}}(\Pi'\frac{\partial \mu^{\mathrm{L}}}{\partial N^{\mathrm{L}}}\Pi)\,\mathrm{d}\mathbf{x} \quad = \quad \bar{N}^{\mathrm{V}}(\Pi'\frac{\partial \mu^{\mathrm{V}}}{\partial N^{\mathrm{V}}}\Pi)\,\mathrm{d}\mathbf{y}\quad , \tag{A.5}$$

le terme en $\mathrm{d}T$ disparaissant parce que $\Pi'\mathbb{1} = 0$ La matrice $\bar{N}^{\mathrm{L}}(\Pi'\dfrac{\partial \mu^{\mathrm{L}}}{\partial N^{\mathrm{L}}}\Pi)$ est symétrique puisque $\dfrac{\partial \mu^{\mathrm{L}}}{\partial N^{\mathrm{L}}}$ l'est, et elle engendre une forme quadratique définie positive

puisque

$$\begin{bmatrix} v_1 & \cdot & v_{\mathbf{c}-1} \end{bmatrix} \Pi' \frac{\partial \mu^{\mathbf{L}}}{\partial N^{\mathbf{L}}} \Pi \begin{bmatrix} v_1 \\ \vdots \\ v_{\mathbf{c}-1} \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} v_1 & \cdot & v_{\mathbf{c}-1} & -\sum_{a=1..\mathbf{c}-1} v_a \end{bmatrix} \frac{\partial \mu^{\mathbf{L}}}{\partial N^{\mathbf{L}}} \begin{bmatrix} v_1 \\ \vdots \\ v_{\mathbf{c}-1} \\ -\sum_{a=1..\mathbf{c}-1} v_a \end{bmatrix}$$

La matrice $\partial \mu^{\mathbf{L}} / \partial N^{\mathbf{L}}$ est la matrice des dérivées secondes de l'enthalpie libre $G^{\mathbf{L}}$ A cause de la convexité stricte de $G^{\mathbf{L}}$ en dehors de la direction de $N^{\mathbf{L}}$, est positif et ne peut s'annuler que si $\begin{bmatrix} v_1 & \cdot & v_{\mathbf{c}-1} & -\sum_{a=1..\mathbf{c}-1} v_a \end{bmatrix}$ correspond à une quantité de matière, c'est-à-dire si toutes ses composantes sont positives, ce qui n'est pas possible.

Comme les matrices $\bar{N}^{\mathbf{L}}\Big(\Pi' \frac{\partial \mu^{\mathbf{L}}}{\partial N^{\mathbf{L}}} \Pi\Big)$ et $\bar{N}^{\mathbf{V}}\Big(\Pi' \frac{\partial \mu^{\mathbf{V}}}{\partial N^{\mathbf{V}}} \Pi\Big)$ sont définies positives, le faisceau de matrices $\bar{N}^{\mathbf{L}}\Big(\Pi' \frac{\partial \mu^{\mathbf{L}}}{\partial N^{\mathbf{L}}} \Pi\Big) + \lambda \bar{N}^{\mathbf{V}}\Big(\Pi' \frac{\partial \mu^{\mathbf{V}}}{\partial N^{\mathbf{V}}} \Pi\Big)$ a toutes ses valeurs propres strictement positives, et

$$\frac{\partial \mathbf{y}}{\partial \mathbf{x}} = \Big(\bar{N}^{\mathbf{V}}\Big(\Pi' \frac{\partial \mu^{\mathbf{V}}}{\partial N^{\mathbf{V}}} \Pi\Big)\Big)^{-1} \Big(\bar{N}^{\mathbf{L}}\Big(\Pi' \frac{\partial \mu^{\mathbf{L}}}{\partial N^{\mathbf{L}}} \Pi\Big)\Big)$$

a également toutes ses valeurs propres positives. [18] □

A.4 Les mélanges à volatilités relatives constantes.

Le modèle à **volatilités relatives constantes** est classique en génie chimique, bien qu'il ne soit pas vraiment un modèle thermodynamique et qu'il n'existe pas de tabulation de ses paramètres: il ne relie que les compositions, sans notion de température et de pression, et s'appuie simplement sur la constatation que, pour de nombreux mélanges, les séparations $(Y_a X_b)/(X_a Y_b)$ (ou volatilités relatives) varient peu à l'intérieur d'une colonne, c'est-à-dire sur un domaine de température et de pression limité. Sa forme extrêmement simple permet d'obtenir par des calculs explicites certains résultats mathématiques, qu'on peut considérer valables pour des mélanges dont les volatilités relatives varient peu. On l'applique à une colonne particulière en prenant dans sa formule les moyennes des volatilités qu'on a calculé avec un véritable modèle thermodynamique.

Nous avons comparé numériquement le jacobien de la fonction d'équilibre y du modèle thermodynamique décrit au paragraphe 3.1.6 et un ajustement du modèle à volatilités relatives constantes, c'est-à-dire le modèle avec $\alpha_a = Y_a / X_a$, au même point stationnaire. Nous avons essayé comme modèles de colonne: celui à 95 étages avec éthane, éthène (C_2) et méthane (C_1) utilisé pour les simulations au chapitre 5.2, un dépropaniseur à 42 étages avec éthane (C_2), propane (C_3), butane (C_4), pentane (C_5), et une stabilisation d'essence à 38 étages avec éthane, propane, butane, pentane, et deux essences (à partir du butane, il s'agit de constituants agrégés représentant plusieurs constituants dans une certaine proportion). Les différences relatives sur les termes des jacobiens étaient de l'ordre de moins de 1%. Le modèle à volatilités relatives constantes est une bonne approximation de la fonction d'équilibre pour un mélange d'hydrocarbures.

On peut le définir par la fonction de bulle; pour un ensemble de constituants $\mathbf{C}$

$$y : \quad Y_a = \frac{\alpha_a}{A_X} X_a \quad , \quad A_X = \sum_{a \in \mathbf{C}} \alpha_a X_a \quad ,$$

où les **volatilités** des constituants $(\alpha_a)_{a \in \mathbf{C}}$ sont des réels strictement positifs distincts constants, c'est-à-dire indépendants de la composition. Les constituants les plus légers sont ceux aux plus grandes volatilités α : on formule ainsi simplement le fait que l'ordre des volatilités des constituants du léger au lourd est le même à toutes les compositions.

On vérifie immédiatement que la fonction de bulle est définie et continûment dérivable sur le simplexe fermé, inversible en fonction de rosée en prenant les inverses des volatilités

$$x : \quad X_a = \beta_a Y_a / B_Y \quad , \quad B_Y = \sum_{a \in \mathbf{C}} \beta_a Y_a \quad , \quad \beta_a = 1/\alpha_a \quad ,$$

et que les séparations sont constantes.

Nous examinons le jacobien de la fonction de bulle dans les coordonnées $\mathbf{z} = (Z_a)_{a \in \mathbf{C}^*}$; le constituant manquant dans $\mathbf{C}^*$ par rapport à $\mathbf{C}$ est noté 0 ; il est pratique d'indexer aussi les α dans l'ordre croissant sur les entiers $0, 1, 2, \ldots, \mathbf{c}-1$ — α_0 est alors le plus petit, et on a $\mathbf{C} = \{0 \,..\, \mathbf{c}-1\}$, $\mathbf{C}^* = \{1 \,..\, \mathbf{c}-1\}$ La fonction de bulle s'écrit

$$y : \quad \mathbf{y}_a = \frac{\alpha_a}{A_\mathbf{x}} \mathbf{x}_a \quad , \quad A_\mathbf{x} = \alpha_0 + \sum_{a \in \mathbf{C}^*} (\alpha_a - \alpha_0) \mathbf{x}_a \quad ,$$

et son jacobien vaut

$$\nabla y = \left[\frac{\alpha_a}{A_\mathbf{x}} \delta_{a,b} - \frac{\alpha_a (\alpha_b - \alpha_0)}{{A_\mathbf{x}}^2} \mathbf{x}_a \right]_{a,b} = \frac{1}{A_\mathbf{x}} \left[\alpha_a \delta_{a,b} - \mathbf{y}_a (\alpha_b - \alpha_0) \right]_{a,b} \quad ;$$

c'est une matrice diagonale à éléments positifs moins une matrice de rang 1 également à éléments positifs. Soit $\mathbf{v} \in \mathbb{R}^{\mathbf{C}^*}$ ($\mathbf{v} \neq 0$) un vecteur propre de $A_\mathbf{x} \nabla y$ associé à la valeur λ : $A_\mathbf{x} \nabla y \mathbf{v} = \lambda \mathbf{v}$, ce qui donne

$$\text{pour } a \in \mathbf{C}^*, (\alpha_a - \lambda) \mathbf{v}_a = \mathbf{y}_a \sum_{b \in \mathbf{C}^*} (\alpha_b - \alpha_0) \mathbf{v}_b$$

Le vecteur propre ne peut pas se trouver dans le plan $\sum_{a \in \mathbf{C}^*} (\alpha_a - \alpha_0) \mathbf{v}_a = 0$: il aurait alors au moins deux composantes non nulles a et b pour lesquelles $(\alpha_a - \lambda)\mathbf{v}_a = 0 = (\alpha_b - \lambda)\mathbf{v}_b$, d'où $\alpha_a = \lambda = \alpha_b$, ce qui n'est pas; on peut donc diviser par $(\alpha_a - \lambda)$, qui n'est nul pour aucun vecteur propre. Il vient

$$\mathbf{v}_a = \frac{\mathbf{y}_a}{\alpha_a - \lambda} \sum_{b \in \mathbf{C}^*} (\alpha_b - \alpha_0) \mathbf{v}_b \quad ,$$

d'où

$$\sum_{k \in \mathbf{C}^*} (\alpha_k - \alpha_0) \mathbf{v}_k = \sum_{b \in \mathbf{C}^*} (\alpha_b - \alpha_0) \mathbf{v}_b \sum_{a \in \mathbf{C}^*} \frac{\alpha_a - \alpha_0}{\alpha_a - \lambda} \mathbf{y}_a \quad ,$$

et

$$1 = \sum_a \frac{\alpha_a - \alpha_0}{\alpha_a - \lambda} \mathbf{y}_a$$

Comme $\alpha_a > \alpha_0$ et $\mathbf{y}_a > 0$, le deuxième membre est une somme de fonctions harmoniques croissantes de λ , chacune d'asymptote horizontale 0 et d'asymptote verticale les α_a, $a = 1 \,..\, \mathbf{c}-1$: c'est une fonction croissante, allant de 0 à $+\infty$ sur $]-\infty, \alpha_1[$,

de $-\infty$ à $+\infty$ sur les intervalles $]\alpha_a, \alpha_{a+1}[$, $a = 1..\mathbf{c}-2$, et de $-\infty$ à 0 au-delà. Cette fonction passe donc l'ordonnée 1 une fois dans les intervalles $]-\infty, \alpha_1[$ et $]\alpha_a, \alpha_{a+1}[$, $a = 1..\mathbf{c}-2$: les valeurs propres de $A_{\mathbf{x}}\nabla y$ sont réelles, et classées

$$0 < \lambda_1 < \alpha_1 < \lambda_2 < \alpha_2 < \cdots < \lambda_{\mathbf{c}-1} < \alpha_{\mathbf{c}-1}$$

et les valeurs propres de ∇y sont les $\lambda_a/A_{\mathbf{x}}$, $a = 1..\mathbf{c}-1$; ce classement des λ vaut sur le simplexe entier, les α étant constants. Le jacobien de y est diagonalisable, de spectre réel positif. [9]

Le vecteur propre associé à $\lambda_a/A_{\mathbf{x}}$ est

$$\mathbf{v}^a = \left[\frac{\mathbf{y}_j}{\alpha_j - \lambda_a}\right]_j$$

Il se trouve en effet que $\sum_{j\in\mathbf{C}^*}(\alpha_j - \alpha_0)\mathbf{v}_j^a = 1$, d'où

$$\begin{aligned} \nabla y\mathbf{v}^a &= \frac{1}{A_{\mathbf{x}}}\left[\alpha_j\mathbf{v}_j^a - \mathbf{y}_j\textstyle\sum_{k\in\mathbf{C}^*}(\alpha_k - \alpha_0)\mathbf{v}_k^a\right]_j \\ &= \frac{1}{A_{\mathbf{x}}}\left[\frac{\alpha_j\mathbf{y}_j}{\alpha_j - \lambda_a} - \mathbf{y}_j\right]_j = \frac{1}{A_{\mathbf{x}}}\left[\mathbf{y}_j\left(\frac{\alpha_j}{\alpha_j - \lambda_a} - 1\right)\right]_j \\ &= \frac{1}{A_{\mathbf{x}}}\left[\frac{\mathbf{y}_j\lambda_a}{\alpha_j - \lambda_a}\right]_j = \frac{\lambda_a}{A_{\mathbf{x}}}\mathbf{v}^a \end{aligned} \tag{A.6}$$

On remarque qu'on peut choisir les vecteurs propres dans le demi-espace $\sum_{a\in\mathbf{C}^*}(\alpha_a - \alpha_0)\mathbf{v}_a > 0$, et que les signes des composantes $\mathbf{v}_j^a$ dépendent de j et de a , mais pas de la composition: chaque vecteur propre reste dans un quadrant différent de l'espace; la base propre de ∇y varie dans des limites étroites quand $\mathbf{x}$ décrit le simplexe.

Le déterminant de $A_{\mathbf{x}}\nabla y$ est le produit de ses valeurs propres, qui est encore le produit des solutions de

$$\sum_{a\in\mathbf{C}^*}\mathbf{y}_a\frac{\alpha_a - \alpha_0}{\alpha_a - \lambda} = 1 \quad ,$$

ou aussi, en chassant le dénominateur, le produit des racines du polynôme

$$\sum_{a\in\mathbf{C}^*}\mathbf{y}_a(\alpha_a - \alpha_0)\prod_{k\neq a}(\alpha_k - \lambda) - \prod_{a\in\mathbf{C}^*}(\alpha_a - \lambda) \quad ,$$

qui vaut le terme constant (la valeur pour $\lambda = 0$)

$$\begin{aligned} \sum_{a\in\mathbf{C}^*}\mathbf{y}_a(\alpha_a - \alpha_0)\prod_{k\neq a}\alpha_k - \prod_{a\in\mathbf{C}^*}\alpha_a &= \sum_{a\in\mathbf{C}^*}\left(\frac{\alpha_a}{A_{\mathbf{x}}}\mathbf{x}_a\right)(\alpha_a - \alpha_0)\prod_{k\neq a}\alpha_k - \prod_{a\in\mathbf{C}^*}\alpha_a \\ = \prod_{a\in\mathbf{C}^*}\alpha_a\left(\sum_a\frac{\alpha_a - \alpha_0}{A_{\mathbf{x}}}\mathbf{x}_a - 1\right) &= -\frac{\alpha_0}{A_{\mathbf{x}}}\prod_{a\in\mathbf{C}^*}\alpha_a = -\frac{1}{A_{\mathbf{x}}}\prod_{a\in\mathbf{C}}\alpha_a \end{aligned} \tag{A.7}$$

divisé par le coefficient du terme dominant $-(-\lambda)^{\mathbf{c}-1}$, soit -1 Le déterminant de $A_{\mathbf{x}}\nabla y$ vaut $(1/A_{\mathbf{x}})\prod_{a\in\mathbf{C}}\alpha_a$, donc celui de ∇y vaut $\prod_{a\in\mathbf{C}}(\alpha_a/A_{\mathbf{x}})$ Comme on pouvait l'attendre puisque y est un difféomorphisme du simplexe dans lui-même, sa jacobienne est supérieure à 1 dans un domaine et inférieur à 1 dans le reste.

A.5 Les débits uniformes dans une colonne.

On construit les modèles de colonne simples avec des débits complets uniformes dans chaque section. Le terme de génie chimique est: hypothèse des **débits molaires constants**.

On la démontre classiquement en régime stationnaire en éliminant le bilan d'énergie à partir des hypothèses suivantes: [30, 48]

— les enthalpies partielles liquide $h_a^{\mathtt{L}}$ des constituants $a \in \mathbf{C}$ sont égales entre elles, et $h_a^{\mathtt{V}}$ de la vapeur sont égales entre elles;

— les enthalpies partielles $h_a^{\mathtt{L}}$ et $h_a^{\mathtt{V}}$ des constituants $a \in \mathbf{C}$ sont indépendantes de la composition et de la température.

Nous en donnons une formulation plus précise. Notons $\mathbf{h}_a^{\mathtt{L}}$, $\mathbf{h}_a^{\mathtt{V}}$ et $\mathbf{h}_a^{\mathtt{LV}}$ les valeurs constantes des enthalpies partielles liquide, vapeur, et de vaporisation des constituants $a \in \mathbf{C}$

Proposition A.1 *Si les enthalpies partielles de vaporisation des constituants $a \in \mathbf{C}$ sont indépendantes de la composition et de la température, alors les expressions*

$$\sum_{a\in\mathbf{C}} \mathbf{h}_a^{\mathtt{LV}} L_a^p \quad et \quad \sum_{a\in\mathbf{C}} \mathbf{h}_a^{\mathtt{LV}} V_a^p$$

sont uniformes en régime stationnaire le long d'une section.

Preuve. Un étage à l'intérieur d'une section de la colonne a un débit liquide arrivant de l'étage supérieur, un débit liquide partant à l'étage inférieur, un débit vapeur arrivant de l'étage inférieur et un débit vapeur partant à l'étage supérieur. Les bilans statiques de matière et d'énergie (3.2) s'écrivent

$$\begin{aligned} 0 &= L^{p-1} + V^{p+1} - L^p - V^p \\ 0 &= H^{L,p-1} + H^{V,p+1} - H^{L,p} - H^{V,p} \end{aligned}$$

La relation (3.8) permet d'exprimer le bilan d'énergie

$$\begin{aligned} 0 &= H^{L,p-1} + H^{V,p+1} - H^{L,p} - H^{V,p} \\ &= \sum_a \mathbf{h}_a^{\mathtt{L}} L_a^{p-1} + \sum_a \mathbf{h}_a^{\mathtt{V}} V_a^{p+1} - \sum_a \mathbf{h}_a^{\mathtt{L}} L_a^p - \sum_a \mathbf{h}_a^{\mathtt{V}} V_a^p \\ &= \sum_a \mathbf{h}_a^{\mathtt{L}} (L_a^{p-1} - L_a^p) + \sum_a \mathbf{h}_a^{\mathtt{V}} (V_a^{p+1} - V_a^p) \end{aligned}$$

En soustrayant le bilan statique de matière de chaque constituant a multiplié soit par $\mathbf{h}_a^{\mathtt{L}}$ soit par $\mathbf{h}_a^{\mathtt{V}}$, il vient

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_a (\mathbf{h}_a^{\mathtt{V}} - \mathbf{h}_a^{\mathtt{L}})(L_a^{p-1} - L_a^p) \\ &= \sum_a (\mathbf{h}_a^{\mathtt{V}} - \mathbf{h}_a^{\mathtt{L}})(V_a^p - V_a^{p+1}) \quad , \end{aligned}$$

soit

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_a \mathbf{h}_a^{\mathtt{LV}} (L_a^{p-1} - L_a^p) \\ &= \sum_a \mathbf{h}_a^{\mathtt{LV}} (V_a^p - V_a^{p+1}) \end{aligned} \tag{A.8}$$

Les expressions $\sum_a \mathbf{h}_a^{\mathtt{LV}} L_a^p$ et $\sum_a \mathbf{h}_a^{\mathtt{LV}} V_a^p$ sont uniformes dans chaque section de la colonne. □

On conserve ce résultat dans les modèles dynamiques si les variations des débits complets sont suffisamment lentes pour qu'on puisse négliger leur dynamique devant celle des compositions.

Sous l'hypothèse supplémentaire que les $\mathbf{h}_a^{\mathbf{LV}}$ molaires sont égaux pour tous les constituants, on retrouve bien sûr que les débits complets $\bar{L}^p = \sum_{a \in \mathbf{C}} L_a^p$ et $\bar{L}^p = \sum_{a \in \mathbf{C}} L_a^p$ *molaires* sont uniformes dans chaque section.

Annexe B

Mise en œuvre des simulations.

Nous présentons ici les principaux moyens informatiques utilisés pour les simulations: écriture du modèle de simulation, du modèle de commande, et bouclage. Nous expliquons ensuite comment sont construits les simulateurs de génie chimique, et présentons les deux simulateurs que nous avons utilisés et l'algorithme pour l'intégration dynamique.

Les simulations dynamiques ont été calculées avec SPEEDUP, qui nécessite une initialisation précise du système à cause de son architecture par équations, et qui ne dispose pas d'algorithme pour en fournir une à partir seulement des conditions opératoires pour un système représentant un procédé à contre-courant avec recyclage, comme une colonne à distiller. ASPEN est capable de calculer un état statique à partir des conditions opératoires, c'est-à-dire par exemple la composition d'alimentation, les débits d'alimentation et de recyclage et leur énergie, ainsi que d'un profil de pression fixé a priori, mais affiche les résultats avec une précision trop faible pour SPEEDUP en `Dynamic`: les résultats ont été recalculés à plus haute précision avec `SteadyState`, et c'est l'état statique résultant qui sert d'initialisation aux `Dynamic`. ASPEN possède le modèle thermodynamique de Redlich-Kwong-Soave en bibliothèque. Nous avons programmé les modèles thermodynamique et hydrodynamique pour SPEEDUP, qui les utilise à la fois pour le `SteadyState` et le `Dynamic`.

Les simulations sont des intégrations du système en boucle fermée de la figure 5.1 de la page 46. Seules les équations de la colonne (3.2), (3.1), (3.10) et (3.14) de la page 23 sont déclarées au simulateur. La colonne est décrite comme une suite de `unit`-étages avec les `models` qui s'y rapportent: le `model` ci-après correspond aux étages intermédiaires.

Les noms de variables suivent les conventions: `MOLES` et `ENERG` sont les rétentions de matière et d'énergie, `FLOW` et `ENTH` les débits de matière et d'énergie, `INP` et `OUT` les débits entrant et sortant, `LIQ` et `VAP` les débits liquide et vapeur; `TEMP` est la température et `PRES` la pression, `DELTA_FUG` la différence des fugacités; `HOLD_HEIGHT` est la hauteur de rétention liquide sur le plateau, `DOWNC_HEIGHT` la hauteur de liquide dans le déversoir. le '`_U`' désigne les variables de l'étage inférieur. Le dièse '`#`' ouvre un commentaire jusqu'à la fin de la ligne. `set` déclare les paramètres `NC` fixant le nombre de constituants, qui est la longueur de tableau des débits, des rétentions de matière et des fugacités, et `NTRAY` indexant la géométrie de l'étage qui intervient dans l'hydrodynamique. `type` déclare les variables et leur type, `stream` les variables communes à deux `units`, `equation` les équations et `procedure` les fonctions. le `****` est la fin de paragraphe. Le dollar '`$`' désigne la dérivée par rapport au temps — le temps en question est toujours le temps de simulation dans la

suite.

```
model P
set NC , NTRAY
type
                                                                  #[INP]
    INP_FLOW_LIQ , INP_FLOW_VAP    as  array( NC )  of  MOLE_FLOW
    INP_ENTH_LIQ , INP_ENTH_VAP    as                   ENTH_FLOW
                                                                  #[OUT]
    OUT_FLOW_LIQ , OUT_FLOW_VAP    as  array( NC )  of  MOLE_FLOW
    OUT_ENTH_LIQ , OUT_ENTH_VAP    as                   ENTH_FLOW
                                                                  #[HYD]
    PRES         , PRES_U          as                   PRESSURE
    HOLD_HEIGHT  , HOLD_HEIGHT_U   as                   LENGTH
                                                                  #[LOC]
    MOLES                          as  array( NC )  of  MOLE_HOLD
    ENERG                          as                   ENER_HOLD
    DELTA_FUG                      as  array( NC )  of  FUGACITY
    TEMP                           as                   TEMPERATURE
    DOWNC_HEIGHT                   as                   LENGTH
result
    TEMP , PRES , OUT_FLOW_LIQ , OUT_FLOW_VAP , DOWNC_HEIGHT
stream
    output 1  is  OUT_FLOW_LIQ , OUT_ENTH_LIQ
                , INP_FLOW_VAP , INP_ENTH_VAP
                , PRES_U       , HOLD_HEIGHT_U
    input 1   is  INP_FLOW_LIQ , INP_ENTH_LIQ
                , OUT_FLOW_VAP , OUT_ENTH_VAP
                , PRES         , HOLD_HEIGHT
equation
    $MOLES  = ( INP_FLOW_LIQ + INP_FLOW_VAP )
            - ( OUT_FLOW_LIQ + OUT_FLOW_VAP ) ;
    $ENERG  = ( INP_ENTH_LIQ + INP_ENTH_VAP )
            - ( OUT_ENTH_LIQ + OUT_ENTH_VAP ) ;
    0.0     = DELTA_FUG ;
procedure
    ( MOLES , ENERG , OUT_ENTH_LIQ , OUT_ENTH_VAP , DELTA_FUG
                    , DOWNC_HEIGHT , PRES_U       , HOLD_HEIGHT )
    THERMO_HYDRO
    ( NTRAY , OUT_FLOW_LIQ , OUT_FLOW_VAP , TEMP , PRES
                           , INP_FLOW_VAP , HOLD_HEIGHT_U )
****
```

Les variables de matière sont les débits et les rétentions totales. Les seules équations déclarées sont les bilans de matière et d'énergie, et les égalités de fugacités. Les fonctions d'hydrodynamique et de thermodynamique sont réunies en une unique fonction compilée comme `subroutine` de FORTRAN, qui appelle une `subroutine` de thermodynamique et une d'hydrodynamique — les variables telles que les fractions molaires, qu'utilise la thermodynamique, les volumes molaires que calcule la thermodynamique et qu'utilise l'hydrodynamique, ou les volumes des phases que calcule l'hydrodynamique et qui interviennent dans les rétentions n'apparaissent pas au simulateur. Les étages particuliers d'alimentation et de soutirage ont des bilans légèrement modifiés, l'étage d'alimentation a un calcul d'enthalpie pour le débit entrant, le condenseur et le rebouilleur ont des équations supplémentaires pour leurs régulations et n'ont pas d'hydrodynamique.

Tous les paramètres de simulation susceptibles de changer ont été rassemblés dans un unique fichier lu par un interface spécial acceptant un format souple. Le fichier ci-après présente la base du fichier de paramètres pour les simulations en boucle fermée autour d'un régime stationnaire. Les lignes `function` et suivantes définissent des variables du modèle de la colonne en fonction du temps: les consignes de pression de tête (en bar) et de volume des ballons de reflux et de rebouillage (en m^3), le débit (en kmol/min) et la composition de l'alimentation (en fraction molaire), les débits des soutirages et les deux consignes d'impureté. Les lignes `regul` paramètrent les équations des régulations proportionnelles intégrales du modèle. Les lignes `calc` définissent l'interface pour la commande: les débits de reflux `LIQ_REQ` et de rebouillage `VAP_STR` sont calculées en fonction des consignes `COM_..`, des mesures de température `TI_..`, du débit vapeur arrivant à l'étage du distillat `VAP_REC` et du débit liquide arrivant à l'étage du résidu `LIQ_STR`, des mesures de pression `PRES_` et de la mesure de composition du dégazage de pasteurisation `MEAS_..` Les lignes `smooth` définissent le lissage des commandes calculées. Les programmes calculant les commandes sont des modèles statiques également compilés par SPEEDUP, qui contiennent les étages 10 à 41 ou 78 à 95 avec les mêmes bilans sous forme statique, avec les mêmes fonctions thermodynamiques, et avec les mêmes valeurs de pression (les valeurs du modèle dynamique sont passées aux programmes de commande).

```
interrupt fatal=2
status first,next=100000,speedup

function TOP_PRES/number=5 , TOP_LEVEL/number=6 , BOT_LEVEL/number=7
start    20.5              , 25.0               , 25.0               /forever

regul TOP_PRES /number=3/gain=2.5   /reset_time=2.0/coef=2.8   /drop=1.0
regul TOP_LEVEL/number=2/gain=1.0D-1/reset_time=2.0/coef=1000.0/drop=1.0
regul BOT_LEVEL/number=1/gain=1.0D-1/reset_time=2.0/coef=50.0  /drop=1.0

function      VAP_FEED/number=4
start         34.0             /forever
function      CH4/number=1 , C2H4/number=2 , C2H6/number=3
start         1.2D-3       , 0.82          , 0.17          /normalized/forever

function  DEGAS/number=21
start     1.0000000       /forever

function               REC_REFLUX/number=22 , REBOIL/number=23
start                  103.6473             , 91.755539
smooth/constant=10.0   LIQ_REC              , VAP_STR

function  PRD_REC_PUR/number=24 , BOT_STR_PUR/number=25
start     5.0D-4                , 1.2D-2                /forever

calc select EDI_TIME_STEP 15.0
calc input MEAS_DEG_CH4,MEAS_DEG_C2H4,MEAS_DEG_C2H6 -
          ,COM_REC_CH4,COM_REC_C2H4,COM_REC_C2H6
calc input PRES_/range=(10,41)
calc input COM_STR_CH4,COM_STR_C2H4,COM_STR_C2H6
calc input PRES_/range=(79,95)
calc input VAP_REC,LIQ_STR
calc input TI124,TI43
```

```
!-- auxiliary commands on both rectification and stripping --------------------
calc auxiliary=SPEEDUP_AUXREC/install="@SPEEDUP_AUX [.AUXREC]" LIQ_REC -
           MEAS_DEG_CH4,MEAS_DEG_C2H4,MEAS_DEG_C2H6 -
          ,COM_REC_CH4,COM_REC_C2H4,COM_REC_C2H6 -
          ,VAP_REC,TI124,PRES_/range=(10,41)
calc auxiliary=SPEEDUP_AUXSTR/install="@SPEEDUP_AUX [.AUXSTR]" VAP_STR -
           COM_STR_CH4,COM_STR_C2H4,COM_STR_C2H6 -
          ,LIQ_STR,TI43,PRES_/range=(79,95)
calc output TIME,LIQ_REC,VAP_STR

spawn ren CMND.DISPLAY .BATCH
```

Les simulations partent de l'état statique correspondant aux entrées de ce fichier, qui se fonde sur un calcul de régime de fonctionnement de la colonne: les ratios valent `0.7` en rectification, où la qualité est commandée en réalité, et `0.9` en épuisement.

B.1 Les types de simulateurs.

Les simulateurs de génie chimique existent sous deux formes. Les uns ont une structure **séquentielle modulaire**: les **modules**, ou unités du schéma de procédé, sont calculées séparément et successivement, et le système est une simple juxtaposition d'unités. Cette approche permet de converger à partir de peu de données d'initialisation, et s'accorde bien à une implémentation de calculs de dimension et d'évaluation de coût de fonctionnement. La résolution des recyclages, des spécifications de certaines grandeurs, ou de calculs d'optimisation est menée par des itérations extérieures à la résolution du système, avec des algorithmes simples, monovariables dans la plupart des cas, qui exploitent peu d'information sur le système et sont sujets à des directives de la part de l'utilisateur, telles que le jeu de variables à manipuler dans les itérations.

Les autres ont une structure **par équations**: ils traitent le système globalement par des algorithmes généraux, ce qui permet de résoudre facilement des problèmes tels que l'estimation de paramètres ou l'intégration dynamique. Ils nécessitent en revanche des initialisations précises de toutes les variables, ce qui les destine plutôt à calculer des variations à partir d'une solution connue, et il est difficile d'interpréter une divergence des calculs. Les calculs de recyclages, même imbriqués, ou les spécifications de grandeurs quelconques ne posent pas de problème particulier, puisque toutes les équations sont traitées de la même façon. L'analyse de la structure du système permet aussi un diagnostic sur l'absence de solution là où un algorithme séquentiel resterait bloqué sans interprétation, par exemple quand l'index est supérieur à deux.

Les deux types d'approche sont complémentaires, et les simulateurs tendent à les combiner aujourd'hui: les traitements modulaires évoluent d'algorithmes séquentiels vers des algorithmes simultanés utilisant plus d'information sur le système, et les traitements par équations évoluent vers des traitements mixtes où le modèle peut être résolu par morceaux successifs. Certaines équations sont ainsi résolues par des algorithmes spécifiques et d'autres par des algorithmes généraux. Les simulateurs se différencient pour l'exploitation industrielle surtout par les banques de données physiques et par la bibliothèque de modèles disponibles. Les banques de données peuvent en général être complétées par régression ou par estimation. Des modèles peuvent souvent être ajoutés, dans des langages descriptifs

spécifiques avec certains simulateurs, mais avec la plupart par des routines du langage procédural FORTRAN, l'écriture des algorithmes étant laissée à l'utilisateur.

La description d'un procédé est lourde, et la plupart des simulateurs compilent un fichier descriptif: ils analysent les spécifications, écrivent dans le langage procédural FORTRAN un fichier-source qui représente les équations du procédé, puis lient un exécutable avec le solveur et les modules de propriétés physiques, avec lesquels ils résolvent le système. La description interactive est une tendance récente, donnant des simulateurs qui allient l'entrée par menus et une aide en ligne pour réduire la consultation des manuels de référence, qui affichent le schéma de procédé sous forme graphique, qui reçoivent les mesures d'un procédé à émuler par interface en temps réel, et qui donnent leurs résultats en graphiques.

Avec le recyclage et le contre-courant, un modèle de colonne à distiller est un système difficile à résoudre. Les simulateurs modulaires résolvent itérativement une équation à une variable, en coupant un débit judicieusement choisi: en fonction de ce débit, le recyclage est calculé séquentiellement de l'unité où il entre jusqu'à celle où il sort. L'équation qui résulte est que le débit est égal à l'entrée et à la sortie du recyclage coupé. La méthode est intéressante en statique par sa bonne convergence, mais elle est difficile à coupler à une intégration dynamique. Les simulateurs par équations sont les plus adaptés à l'intégration dynamique d'un recyclage parce qu'il existe des algorithmes spécialisés.

B.2 Le logiciel ASPEN.

ASPEN est un logiciel de simulation statique de génie chimique en architecture séquentielle modulaire, travaillant par compilation. Il possède une vaste banque de données physiques et une large gamme de modèles d'unité.

A coté du choix des constituants, du modèle thermodynamique et des unités de mesure, la colonne est décrite comme un bloc de distillation fractionnée en précisant le nombre de ses étages, les positions et les phases de l'alimentation et des soutirages, le profil de pression. On peut spécifier directement les grandeurs **manipulables**, celles qu'on peut aussi imposer sur une colonne réelle, comme la composition de l'alimentation, les conditions de fonctionnement, telles que le reflux, les débits de soutirage, les échanges de chaleur. Une grandeur qui n'est pas imposée mais régulée sur une colonne réelle, telle qu'une impureté au soutirage, ne peut être spécifiée dans le modèle qu'en précisant une variable manipulable qui sera ajustée par un algorithme monovariable. Les résultats se répartissent sur une douzaine de fichiers, dont principalement un de diagnostics, un de suivi des boucles de convergence, et un des conditions de fonctionnement et des divers profils de la colonne.

B.3 Le logiciel SPEEDUP.

SPEEDUP est un logiciel de simulation en architecture par équations, travaillant par compilation. Il comporte un compilateur pour un langage de description de systèmes d'équations, et un environnement en interface avec divers algorithmes mathématiques généraux capables de:

— `SteadyState`: résolution de systèmes statiques,

— `Optimization`: optimisation,
— `Dynamic`: intégration dynamique de systèmes algébro-différentiels,
— `Estimation`: estimation de paramètres;

plusieurs algorithmes peuvent exister pour un même calcul. Les algorithmes analysent la structure creuse du système, qui traduit que la plupart des équations ne dépendent que des variables de l'étage ou des étages voisins, et utilisent des algorithmes de matrices creuses. SPEEDUP n'est cependant pas un logiciel d'analyse de systèmes: l'utilisateur n'a pas accès à l'information intermédiaire des calculs, telle que le jacobien du système.

Un système est divisé en `units` qui sont regroupées par `models` dans lesquels sont écrites les équations et la description de leurs variables. Cette représentation en deux niveaux permet de n'écrire qu'une fois une séquence d'équations répétée sur plusieurs jeux de variables, mais restreint la portée des variables à une `unit`. En génie chimique, les variables apparaissant dans deux `units` différents sont principalement les débits, qui apparaissent dans deux bilans. L'équivalence de deux variables s'écrit en spécifiant l'une comme `input` et l'autre comme `output` dans leur `model`, ces `streams` entre `units` étant donnés dans un `flowsheet`. L'interface avec des `subroutines` de FORTRAN est facile, qui permet d'inclure des fonctions de forme complexe, et de traiter certaines équations par des algorithmes spécifiques. Le compilateur analyse la description du système et compte les degrés de liberté: nombre de *variables* moins nombre d'*équations* ou de *sorties de procédure*.

Certaines `subroutines` sont appelées avant la résolution du système, de façon à obtenir une initialisation cohérente sur des jeux de variables reliées entre elles. Il décompose le système en une suite de `blocks` d'équations dans laquelle chaque `block` est indépendant des suivants. Cet algorithme permet des calculs lorsque certaines variables ne sont pas initialisées. Pour une colonne à distiller, cette décomposition donne en fait un seul grand `block` avec les bilans et les équilibres du recyclage en contre-courant, et des `blocks` de dimension 1 pour les autres équations.

Le solveur dynamique intègre le système par l'algorithme de Gear (le seul disponible) et enregistre les valeurs des variables interpolées aux temps spécifiés, qui peuvent être affichés ou sortis sur fichier.

Les mot-clés du langage s'inspirent du génie chimique, sans que cela apporte une quelconque notion aux objets utilisés, et les systèmes sont décrits malgré les apparences sous une forme mathématique générale: le compilateur connaît des équations mais pas de bilan, d'équilibre ou de régulation, connaît des variables mais les notions de constituant, de phase, de matière ou d'énergie sont limitées à l'interface avec la banque de données physiques (qui est à juste titre classée comme extension dans le manuel), analyse les degrés de liberté comme condition globale mais pas par rapport aux possibilités du génie chimique, connaît des entrées mais pas d'alimentation, de reflux ou de rebouillage: SPEEDUP est un simulateur, mais pas vraiment *de* génie chimique. La bibliothèque de `models` est principalement une liste d'exemples, et l'utilisateur est conduit à écrire des modèles lui-même, ce pour quoi il a en définitive une complète latitude.

Facilement présenté comme l'état de l'art en simulation, SPEEDUP contient effectivement des algorithmes mathématiques généraux récents et un minimum d'analyse de système d'équations — mais, au moins jusqu'à la version 5.1, l'environnement qui est sensé assurer le lien avec ces algorithmes est un cocktail d'idées modernes prises à droite et à gauche, pas repensées dans le cadre du simulateur, jurant avec d'autres points

vieillots, surchargé mais jamais refondu. L'implémentation sur VAX est une simple copie de celle sur IBM, dont on a repris une gestion entièrement en mémoire virtuelle, très lourde et lente, fragile au point que n'importe quelle interruption peut faire perdre toute les données, truffée d'erreurs au point que les données se corrompent parfois en cours de calcul et ... inutile parce qu'elle ne correspond pas à l'architecture de l'ordinateur. L'écriture et l'interface datent du vieux système d'exploitation VM/CMS. L'accès interactif et les diagnostics ne sont pas adaptés aux systèmes de plus d'une ou deux dizaines d'équations, les fichiers de diagnostics ont une taille astronomique qui les rend inutilisables. Des notions classiques de l'informatique, telles que fichier-*source*, état *courant*, *type* de variable, l'analyse de syntaxe, la compilation automatique, la session de travail, ou l'exécution en batch (arrière-plan), sont tronquées, défigurées ou escamotées — il ne s'agit là pas que de difficultés de développement. Le manuel est lénifiant, il se tait sur de nombreux points délicats, il n'est pas tenu à jour (les commandes `Quit` et `Link`, pourtant importantes, n'étaient pas documentées dans les versions 4.), il considère certaines possibilités de l'environnement comme inutiles (sic.) (la commande `Link`, une fois qu'elle était documentée dans les versions 5) et ose prendre le contre-pied de documentations modernes d'autres constructeurs ou développeurs (on y dénigre les *noms logiques* de VMS ou les `parameters` de FORTRAN). Les étourderies de l'utilisateur sont rarement rattrapées. L'ensemble n'a pas été testé sérieusement. Les systèmes ne sont traités que jusqu'à une fraction du nombre d'équations annoncé. L'utilisateur n'a pas connaissance des paramètres intervenant effectivement dans les algorithmes et ne peut pas surveiller la progression des calculs. Il manque le diagnostic fondamental sur la divergence des calculs (il a été ajouté pour la version 5.3, donc au bout de 30 ans, mais avec une erreur qui le rendait inutilisable jusqu'à la sous-version 5.3B), ce qui est d'autant plus cruel que certains des algorithmes initialisent le système dans un ordre qui dépend de sa structure d'ensemble, donc imprévisible pour l'utilisateur. Les défauts sont si nombreux que trois ans d'utilisation intensive ne suffisent pas pour arriver à travailler en confiance: SPEEDUP fait largement ce qui lui plaît, et réussir à écrire un système de telle sorte qu'il puisse être simulé n'est pas drôle. On regrettera finalement que l'ensemble est construit trop pour sembler connu à un technicien: le vocabulaire est tiré du génie chimique et plaqué sur des solveurs sans autre considération. Les résultats sont écrits dans un beau format inutilisable par d'autres programmes et interpolés, ce qui imite un équipement de temps réel mais masque les vraies sorties des algorithmes. Le seul FORTRAN est imposé comme langage des programmes externes, alors qu'il n'apporte aucun avantage, qu'il dépend fortement de l'ordinateur, qu'il est difficile à apprendre et à utiliser correctement, et qu'il est notoirement connu pour prolonger la mise au point de programmes plus complexes qu'un algorithme abstrait, pour résulter en une écriture brouillonne, et pour entraver un développement et une maintenance de longue durée ou en équipe.

B.4 L'algorithme de Gear.

L'algorithme d'intégration dynamique utilisé dans SPEEDUP est celui développé par Gear, adapté aux systèmes algébro-différentiels, qui avait été initialement conçu comme une amélioration des algorithmes pour les systèmes mal conditionnés, avec des constantes de temps très différentes. [13, 6, 28, 43] Il traite directement un système implicite

$F(\dot{Y}, Y, t) = 0$ d'index 0 ou 1, sans que Y soit séparé en variables différentielles et algébriques. [21] Si le système contient des équations algébriques, certaines coordonnées de $\dot{Y}$ n'interviennent pas et le jacobien $\partial F/\partial \dot{Y}$ est dégénéré. L'algorithme converge aussi avec des systèmes sous forme semi-implicite d'index 2, [22] mais les valeurs obtenues avec des systèmes d'index plus élevé sont a priori différentes de la solution. [44, 35] Nous ne connaissons pas de calcul de majoration de l'erreur, qui doit dépendre de dérivées des fonctions et des entrées du système à un ordre qui augmente avec l'ordre de l'algorithme.

L'algorithme se décompose en trois étapes. Notons t_n la suite croissante des instants d'intégration, $h_n = t_n - t_{n-1}$ la suite des pas d'intégration, et les états discrétisés Y_n et les dérivées estimées Y_n^1 , qui sont solution de $F(Y_n^1, Y_n, t_n) = 0$

— A t_p , l'algorithme extrapole les estimations $\hat{Y}_p$ et $\hat{Y}_p^1$ à partir du polynôme de degré au plus k qui interpole les $Y_{p-k..p-1}$ et Y_{p-1}^1 ; cet ordre k de l'algorithme ne doit pas dépasser 5 en pas variable pour des raisons de stabilité; le départ s'effectue à l'ordre 1 de manière à n'exiger à t_0 que Y_0 ou Y_0^1 comme information;

— il corrige ensuite l'extrapolation en résolvant $F(\hat{Y}_p^1 + l_k/h_p \quad E, \hat{Y}_p + E, t_p) = 0$ par un algorithme de Newton initialisé avec $E = 0$; cette résolution utilise l'inverse du jacobien $l_k/h_p \cdot \partial F/\partial \hat{Y} + \partial F/\partial Y$, qui est inversible pour toutes les valeurs de h_p sauf des valeurs isolées si le problème est correctement posé; le jacobien est conditionnée comme $1/h_p$ à la puissance l'index, et donc plus difficile à inverser lorsque le pas diminue. Une approximation suffit pour les calculs, et il est conservé à sa valeur aussi longtemps que la correction converge bien. Les valeurs $Y_p = \hat{Y}_p + E$ et $Y_p^1 = \hat{Y}_p^1 + l_k/h_p \quad E$ sont alors telles qu'un polynôme de degré au plus k interpole les $Y_{p-k..p}$ et Y_p^1 ; cela donne $k+2$ conditions et est possible pour un certain coefficient l_k qui ne dépend que de k ;

— il estime ensuite l'erreur locale d'intégration, qui se met sous la forme:

$$h_p^{k+1} \cdot Y^{(k+1)}/(k+1)! + \textit{termes d'ordre au moins}(k+2) \quad ;$$

on a noté $Y^{(k+1)}$ la dérivée d'ordre $k+1$ de Y , qui est évaluée par une approximation qui ne demande pratiquement aucun calcul supplémentaire: le contrôle automatique du pas et de l'ordre d'intégration est facile à réaliser. On détermine ensuite l'instant t_{p+1} auquel l'algorithme poursuit; la stratégie de cette détermination favorise les simulations pour un certain type d'évolution du système, par exemple celles où le système se stabilise après un certain temps, ou celles où il entretient des variations, certaines stratégies pouvant même échouer là où d'autres réussissent à intégrer [7] — il semble qu'il est impossible de mettre à la disposition des utilisateurs un programme avec plusieurs stratégies.

Notons que les erreurs numériques se cumulent sur les variables différentielles, le cumul se réduisant ou s'amplifiant selon qu'il se produit dans une partie stable ou instable du système. Ceci ne cause pas de problème dans notre cas parce que le modèle de génie chimique est stable, et que les régulations proportionnelles intégrales sont neutres: le système converge toujours vers le bon régime statique quant aux variables de génie chimique.

Annexe C

Ordinateurs et logiciels.

Les ordinateurs et les logiciels suivants ont servi pour cette étude:

— MICROVAX II sous VMS (Digital Equipement) ,

— TANDON TARGET (AT2) sous MSDOS (Tandon Corporation), WINDOWS (MicroSoft Corporation), DESQVIEW (QuarterDeck Office Systems) et 4DOS (JP software),

— EPSON PC PORTABLE (AT2) sous MSDOS (Seiko Epson Corporation) et 4DOS (JP software),

— MACINTOSH IISI sous MACOS (Apple Corporation);

— SPEEDUP (Prosys Technology): intégration dynamique du modèle de colonne et calcul de la commande par agrégation,

— ASPEN PLUS (Aspen Technology): calculs statiques du modèle de colonne,

— VAX FORTRAN et DEBUG, CLD, MESSAGE (Digital Equipement): programmes de calcul, paramétrage des simulations, affichage,

— HARWELL SUBROUTINE LIBRARY (version IBM) (United Kingdom Atomic energy authority, Harwell Laboratory): calculs matriciels,

— LINPACK (University of New Mexico, Argonne national Laboratory): calculs matriciels,

— BASILE (©INRIA, France): calculs matriciels;

— KERMIT (©Columbia University): transfert de fichier-sources,

— ST240 (SmarTerm): transfert de fichiers de données,

— KEDIT (Mansfield Software Group): édition des fichier-sources et de fichiers de données numériques,

— 1-2-3 (Lotus Development Corporation): édition des graphiques,

— EXCEL (MicroSoft Corporation): impression des graphiques,

— DESKDRAW (Zedcor): édition de schémas,

— LaTeX (©Leslie Lamport) sous TEXTURE (Blue Sky Research) et sous PCTEX (Personal TeX), BIBTEX (Stanford TeX project) et MAXVIEW (Aurion Tecnología): composition du document,

— SPRINT (Borland International): vérification orthographique.

Index

active — surface *20*
alimentation — colonne *4*
assèchement *20*
azéotrope — équilibre *16*

ballon — colonne *14*
barycentriques — coordonnées *30*

cascade — colonne *13*
coefficient d'interaction *17*
compartiment — modèle *41*
complète — grandeur *12*
complète — grandeur *7*
composition — mélange *30*
condenseur — colonne *4*
constants — débits molaires *71*
constituant-clé — colonne *6*
contre-courant *4*
critique — équilibre *16*

débits molaires constants — hypothèse *71*
degré topologique *65*
déversoir — plateau *20*

énergie interne — thermodynamique *15*
engorgement *20*
enthalpie — thermodynamique *15*
enthalpie libre — thermodynamique *15*
enthalpie partielle de vaporisation *39*
entropie — thermodynamique *15*
épuisement — section *4*
équation d'état — thermodynamique *17*
équations — simulateur *76*
éthane — constituant *45*
éthène — constituant *45*
éthylène — constituant *45*
extensive — grandeur *15*

fraction — composition *30*
fraction — constituant *12*
fraction — constituant *7*
fugacité — thermodynamique *18*

Gear — algorithme *79*

hydrogène — constituant *45*

index — système *24*
intensive — thermodynamique *16*
interaction — coefficient *17*
isobare — équilibre *38*

jacobienne — fonction *65*

Kwong — modèle de Redlich- . . -Soave *17*

léger — colonne *4*
lissage — commande *46*
loi d'aération — hydrodynamique *19*
loi de déversoir — hydrodynamique *19*
lourd — colonne *4*

manipulable — grandeur *77*
méthane — constituant *45*
module — simulateur *76*

partielle — enthalpie de vaporisation *39*
partielle — grandeur *15*
partielle — grandeur *7*
perte de charge — hydrodynamique *19*
potentiel chimique — thermodynamique *15*
pression — thermodynamique *15*
produit — distillation *4*
pseudo-binaire — colonne *6*
pseudo-racine — équation *18*

quantité — thermodynamique *15*

rebouillage — débit *4*
rebouilleur — colonne *4*

rectification — section *4*
recyclage — colonne *4*
recyclage — débits *4*
Redlich-Kwong-Soave — modèle *17*
reflux — débit *4*

section — colonne *4*
séparation — équilibre *30*
séquentiel modulaire — simulateur *76*
simplexe-relative — fonction *31*
simplexe *30*
Soave — modèle de Redlich-Kwong- . . *17*
sous-simplexe *30*
soutirage — colonne *4*
splitter — colonne *45*

température — thermodynamique *15*
totale — grandeur *12*
très légers — colonne *6*
très lourds — colonne *6*
triple — équilibre *16*

uniforme *7*

vaporisation — enthalpie partielle *39*
volatilité — équilibre *30*
volatilités — thermodynamique *69*
volatilités relatives constantes — modèle *68*
volume — thermodynamique *15*