

La simulation moléculaire

Un outil de choix pour prédire les propriétés d'équilibre de phases des hydrocarbures

Émeric Bourasseau

Résumé

La simulation moléculaire est en passe de devenir un moyen usuel pour déterminer les propriétés d'équilibre de phases des fluides. En effet, d'importantes améliorations ont été récemment apportées en matière de méthodologie et plusieurs algorithmes efficaces sont disponibles pour obtenir la courbe de coexistence liquide-vapeur d'un fluide. Cependant, la prédiction par simulation moléculaire n'est pas encore couramment employée dans le milieu industriel. S'inscrivant dans un projet de recherche du CNRS en collaboration avec l'Institut Français du Pétrole, l'objectif de ce travail a été de développer un ensemble d'outils basés sur la simulation moléculaire permettant la prédiction des propriétés d'équilibre de phases d'une grande partie des constituants de base des fluides d'hydrocarbures. De nombreuses simulations prédictives et fiables ont pu être effectuées, notamment pour les alcanes cycliques et les oléfines.

Mots-clés

Simulation moléculaire, méthode de Monte Carlo, équilibre de phases.

Abstract

Prediction of phase equilibrium properties of hydrocarbons using molecular simulation

The use of molecular simulation techniques is becoming a routine way to predict phase equilibrium properties of fluids. Indeed, in recent years, important improvements have been made in simulation methodology and several efficient algorithms are now available to obtain a liquid-vapour coexistence curve. Nevertheless, property prediction is not yet a standard practice in industrial applications. Consequently, this work is included in an important research program developed by the CNRS, in collaboration with the Institut Français du Pétrole, which aim is to predict equilibrium properties of all hydrocarbon molecules through molecular simulation techniques, and more precisely using the Monte Carlo method. Numerous simulations have been performed to predict equilibrium properties of cyclic alkanes and olefins, among others.

Keywords

Molecular simulation, Monte Carlo method, phase equilibria.

Dans le domaine du génie chimique, lorsqu'un industriel souhaite développer un nouveau procédé ou construire une nouvelle unité de production, la réussite de son projet tient beaucoup à la bonne connaissance qu'il a des propriétés thermodynamiques des fluides mis en cause. Dans l'industrie pétrolière en particulier, les propriétés d'équilibre de phases sont notamment très largement impliquées dans le dimensionnement des installations, du fait du large domaine de conditions thermodynamiques appliquées aux fluides durant l'extraction et/ou le raffinage. Aujourd'hui encore, dans l'industrie pétrolière comme dans l'industrie chimique en général, ces propriétés sont principalement calculées par des équations d'état empiriques, ajustées sur des données expérimentales. Si ces méthodes ont le mérite indéniable d'être très simples à utiliser et peu coûteuses, elles apparaissent cependant très peu prédictives, et il est donc nécessaire d'effectuer une étude expérimentale de chaque constituant impliqué. Ainsi, deux problèmes se posent : d'une part, certains constituants sont aujourd'hui reconnus comme étant toxiques pour l'organisme, à tel point qu'il est désormais interdit de les étudier de manière expérimentale ; d'autre part, l'étude expérimentale précise d'un constituant nécessite généralement de l'obtenir sous forme de composé pur, ce qui est d'autant plus difficile que la proportion naturelle du composé est faible. Finalement, certaines études expérimentales impliquent des coûts et des délais tels que les industriels se passent de données expérimentales fiables.

De ce fait, la simulation numérique est vite apparue comme une solution alternative pour prédire ces propriétés d'équilibre de phases. En effet, elle repose sur des bases théoriques solides et non pas empiriques, comme c'est le cas pour les équations d'état. Il est ainsi possible de développer des méthodes à caractère prédictif, permettant de calculer les propriétés de tous types de composés au sein d'un même cadre théorique, et ceci pour un coût aujourd'hui nettement inférieur à l'investissement consenti par les industriels pour une campagne de mesures expérimentales.

Cependant, la simulation moléculaire n'est pas encore utilisée de manière routinière dans le milieu industriel. En effet jusqu'à récemment, les algorithmes étaient encore peu adaptés à la simulation d'équilibres de phases de fluides complexes. De plus, le manque important de potentiels à la fois précis et simples pour modéliser les interactions entre molécules rendait ces méthodes peu efficaces. C'est dans ce cadre que s'inscrit le travail présenté ici. Deux axes de recherche ont été suivis, qui seront présentés à travers deux exemples. Nous avons d'abord développé des algorithmes adaptés aux fluides étudiés, tels que le biais d'insertion des molécules d'alcane cycliques. En parallèle, nous avons proposé une méthode originale d'ajustement de potentiels qui nous a permis d'obtenir des potentiels simples, précis et transférables, entre autres pour les oléfines de faible poids moléculaire. Notons que les deux exemples présentés ici sont tirés de l'industrie pétrolière. Cependant, les développements effectués lors de ce travail ont par la suite été adaptés à

d'autres fluides dont l'utilité dépasse largement le domaine des hydrocarbures.

Algorithmes

Il existe aujourd'hui différentes méthodes pour calculer les propriétés thermodynamiques des fluides, reposant sur différentes théories. Les méthodes *ab initio* permettent bien évidemment de décrire précisément la matière et d'obtenir un grand nombre de propriétés avec un minimum d'approximations. Cependant, elles sont encore trop coûteuses en temps de calcul pour être utilisées de manière efficace pour des fluides complexes tels que ceux que nous étudions. La dynamique moléculaire classique permet de traiter des systèmes plus complexes, puisque les interactions entre atomes et molécules sont décrites de manière plus approximative. Il s'agit cependant d'une méthode particulièrement adaptée pour décrire des phénomènes dynamiques ou hors équilibre, mais moins efficace pour décrire un système à l'équilibre.

La méthode de Monte Carlo, quant à elle, utilise le même type de description pour modéliser les interactions entre particules et donne de très bons résultats pour déterminer les propriétés d'équilibre de systèmes complexes. Le principe est de construire un ensemble de configurations représentatives du système à l'équilibre, sur lequel on effectue une moyenne des grandeurs thermodynamiques recherchées (pression, énergie) en utilisant les formules de la mécanique statistique. Une configuration représentative du système est un ensemble de molécules constituant le système simulé, disposées dans une boîte de simulation et soumises aux contraintes thermodynamiques adéquates (volume, température). La méthode de Monte Carlo tire son nom du fait que chacune des configurations appartenant à l'ensemble statistique est construite de manière aléatoire, à partir des configurations déjà retenues, grâce à un ou plusieurs mouvements Monte Carlo qui modifient toutes ou partie des coordonnées des particules de la boîte. Chaque configuration ainsi créée est finalement acceptée ou rejetée en fonction de son énergie que l'on peut calculer précisément à l'aide de potentiels plus ou moins complexes modélisant les interactions microscopiques entre les diverses molécules du mélange. Metropolis *et al.* ont proposé un algorithme permettant de construire un tel ensemble de configurations, appelé chaîne de Markov [1].

La prédiction des propriétés d'équilibre de phases par le biais de simulations de type Monte Carlo nécessite une bonne description des interactions entre les deux phases à l'équilibre. Par conséquent, l'obtention de ces propriétés a longtemps semblé délicate. En effet, soumettre un échantillon de quelques centaines de molécules aux conditions d'équilibre liquide-vapeur dans une boîte de simulation implique nécessairement la création d'une interface entre les deux phases. Or les propriétés observées à l'interface ne sont pas du même type que celles rencontrées à l'intérieur d'une phase homogène. Par conséquent, simuler un équilibre avec interface explicite impose que le nombre de molécules situées à l'intérieur des phases soit grand devant celui des molécules situées à l'interface. En pratique, ceci revient à étudier des systèmes de taille nettement plus élevée que pour une simulation monophasique et implique des temps de calcul qui aujourd'hui encore ne sont pas raisonnables. Panagiotopoulos a proposé en 1987 l'utilisation d'un ensemble statistique permettant de s'affranchir de ces problèmes d'interface : l'ensemble de Gibbs [2]. Dans un tel ensemble, on réalise une simulation comportant deux boîtes, l'une tendant à

représenter la phase liquide et l'autre la phase gazeuse. Ainsi, les problèmes dus à la localisation des molécules à l'interface sont évités puisque aucune molécule dans une phase n'est en présence directe d'une molécule de l'autre phase. Chaque molécule, où qu'elle soit dans l'une des cellules de simulation, peut transiter vers l'autre boîte, et c'est ainsi qu'est assuré l'équilibre thermodynamique du système.

Dans une telle simulation, l'équilibre interne au sein de chacune des phases est assuré par des déplacements de particules (translations et rotations). L'égalité des potentiels chimiques, nécessaire pour simuler deux phases en équilibre, est assurée par un mouvement de transfert de particules d'une boîte vers l'autre. Enfin, l'égalité des pressions dans chacune des deux phases est assurée par des changements de volume. Ces mouvements sont utilisés pour construire une configuration à partir de l'une d'elles déjà construite en respectant l'algorithme de Metropolis. Le principe de la méthode de l'ensemble de Gibbs est décrit sur la figure 1.

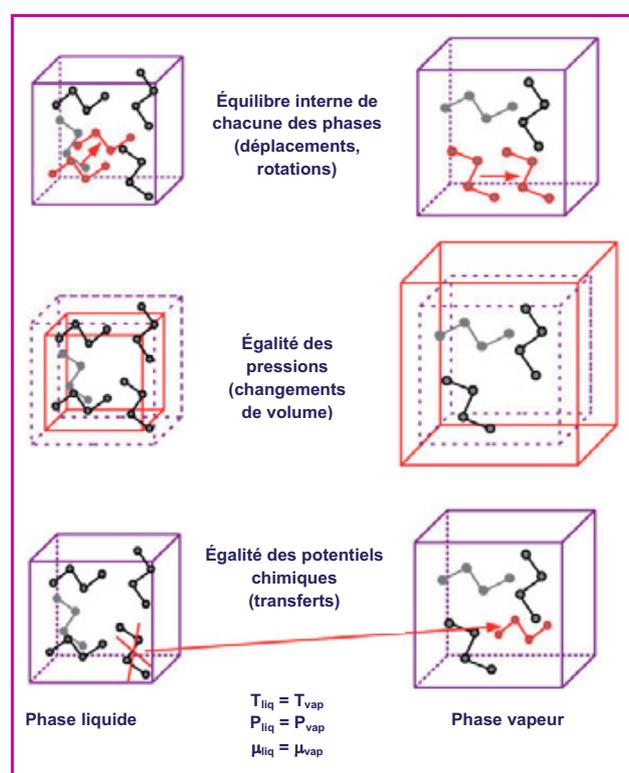


Figure 1 - Principe de la méthode de l'ensemble de Gibbs et description des trois types de mouvement.

La méthode de l'ensemble de Gibbs telle qu'on vient de la décrire donne de très bons résultats lorsqu'elle est limitée à l'étude des équilibres de phases de petites molécules, rigides ou monoatomiques. Par contre, elle est peu adaptée à la simulation de systèmes complexes. Ceci est principalement dû à l'inefficacité des mouvements en phase dense, et notamment du mouvement de transfert, qui implique une insertion dans la phase receveuse. En effet, si l'on considère un fluide complexe en phase condensée, le volume accessible qui est susceptible d'accueillir une molécule sujette à un mouvement de transfert apparaît largement inférieur au volume occupé par les molécules déjà en place. De plus, si la molécule transférée présente une géométrie complexe, comme c'est le cas pour les hydrocarbures, la probabilité d'insérer une molécule d'une géométrie donnée dans un trou de la bonne taille et

présentant la bonne géométrie est extrêmement faible. Par conséquent, il faut tenter un très grand nombre de mouvements pour qu'une quantité suffisante d'entre eux soit acceptée, ce qui limite la complexité des systèmes étudiés pour cause de temps de calcul rapidement démesuré.

En réalité, le problème vient du fait que lors d'un mouvement Monte Carlo, la nouvelle configuration doit être générée de manière aléatoire pour respecter les conditions établies par Metropolis *et al.* De fait, une manière d'augmenter la probabilité de réussite d'un mouvement est de favoriser la génération de la nouvelle configuration à partir de l'ancienne. Cependant, ce choix implique nécessairement que le caractère aléatoire du mouvement est perdu, ce qui modifie l'expression du critère de Metropolis qui doit être consciencieusement établi lorsqu'un tel algorithme est développé.

Les nouveaux algorithmes ainsi implantés pour améliorer les mouvements peu efficaces sont appelés algorithmes de biais statistiques. Leur introduction dans l'ensemble de Gibbs a permis d'étudier les propriétés d'équilibre de phases de molécules complexes, notamment flexibles et linéaires, grâce à la technique du biais statistique configurationnel CBMC (« configurational bias Monte Carlo ») [3], qui permet d'insérer une molécule en la reconstruisant atome par atome en suivant la géométrie du trou dans laquelle elle est insérée. Cependant, ces méthodes apparaissent peu adaptées pour traiter le cas de molécules cycliques flexibles telles que les alcanes cycliques. Ceci est principalement dû aux contraintes géométriques imposées par la fermeture du cycle en fin de reconstruction, expliquant le peu de travaux effectués à l'heure actuelle sur les propriétés d'équilibre de phases des alcanes cycliques [4-5].

Deux problèmes se posent une fois que nous avons constaté l'impossibilité d'insérer un cycle dans une phase dense atome par atome. D'une part, il faut réussir à insérer directement une molécule entière de grande dimension et de géométrie compacte (les cycles ne peuvent pas s'entrecroiser), et d'autre part, il faut réussir à tenir compte des différentes conformations internes que peut prendre un cycle lors de son insertion. Nous proposons ici une méthode de transfert en deux étapes, qui doit permettre l'insertion d'un cycle dans une phase dense de manière efficace.

Première étape : le biais de pré-insertion

La première étape consiste à trouver un trou dans la phase dense qui augmente la probabilité d'acceptation du transfert lors de la phase 2. La réussite de cette étape repose sur le fait qu'une molécule cyclique peut être en partie considérée comme rigide dans le sens où elle s'inscrit, quelle que soit sa conformation, dans une sphère de taille finie proche de la plus petite dimension de la molécule (contrairement à une molécule linéaire qui, dans sa conformation la plus allongée, occupe une sphère de taille démesurée par rapport à la taille d'un centre de force). Pour favoriser la découverte de ces trous, ou places libres, nous avons proposé d'utiliser un biais statistique. Il consiste à choisir aléatoirement différents endroits de la phase receveuse, à tester l'insertion d'une molécule à ces endroits, puis à en retenir un seul sur la base du calcul de l'énergie externe de la molécule à cet endroit précis. Le test d'insertion est réalisé en remplaçant pour cette étape la molécule cyclique par un centre de force unique, placé au centre de masse du cycle. Ceci entraîne un gain de temps d'un facteur équivalent au nombre de centres de force normalement contenus dans une molécule.

Deuxième étape : le biais du réservoir

Cette étape prend en compte le caractère flexible du cycle, en insérant à l'endroit sélectionné par le biais de pré-insertion une molécule dans une conformation interne choisie aléatoirement. Comme nous l'avons déjà vu, il est impossible de construire de manière efficace un cycle centre par centre, même si le lieu de l'insertion est favorable. Par conséquent, il est plus efficace de disposer de cycles déjà construits, stockés dans un réservoir préparé au préalable à cet effet, et dont les conformations sont représentatives de la molécule dans les conditions étudiées. Dans cette optique, nous avons proposé d'adapter à l'ensemble de Gibbs la méthode de réservoir proposée par Errington *et al.* pour l'ensemble « Grand Canonique » [5]. Pour augmenter les chances de succès du transfert, il est également possible de tester plusieurs conformations différentes du réservoir et de sélectionner celle qui s'adapte le mieux à la forme du trou déterminé auparavant. La construction du réservoir est évidemment le point crucial de cet algorithme et différentes méthodes peuvent être utilisées. Nous avons choisi d'utiliser une nouvelle fois les avantages de la méthode Monte Carlo pour construire et mettre à jour le réservoir à l'aide d'un algorithme de Metropolis. Ainsi, chaque conformation apparaît dans le réservoir selon sa probabilité de Boltzmann, et lors de l'insertion, toutes les conformations du réservoir peuvent être choisies aléatoirement. La figure 2 offre une illustration des deux biais présentés ci-dessus.

Dans le but de tester l'efficacité de ce biais de transfert, nous avons effectué des simulations de cyclopentane, cyclohexane et cyclooctane. La figure 3 montre les valeurs calculées de la densité liquide et de la pression de vapeur saturante pour ces trois molécules, comparées aux valeurs

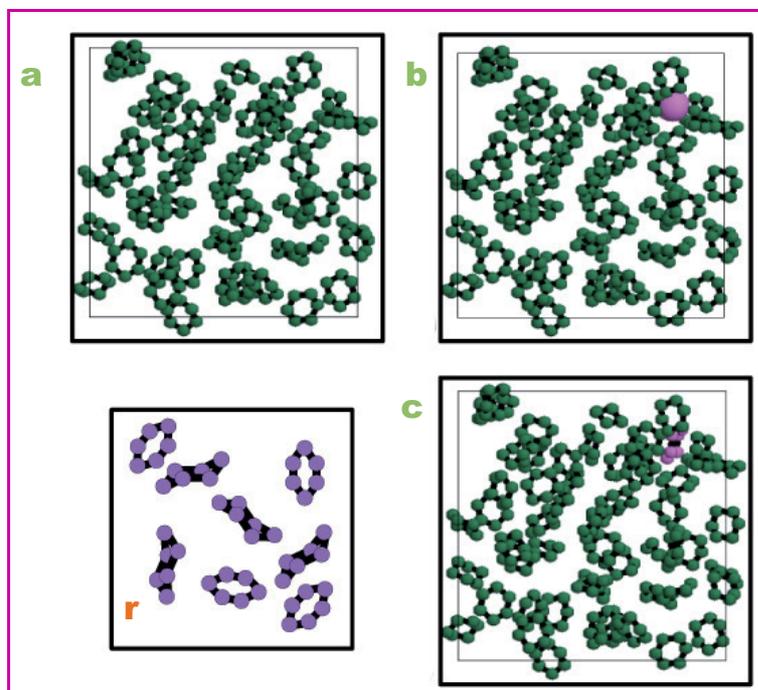


Figure 2 - Illustration du mouvement de transfert en deux étapes.

À partir d'une configuration de départ, plusieurs positions de pré-insertion sont testées dans la boîte receveuse (a), et l'une d'entre elles est retenue en raison de la faible interaction entre le centre Lennard Jones de pré-insertion et les molécules environnantes (b). À cet endroit favorable (en rose), une conformation choisie au hasard dans un réservoir (r), contenant un grand nombre de conformations représentatives de la molécule dans les conditions étudiées, est alors insérée. La boîte receveuse contenant la conformation choisie à l'endroit choisi (c) (en rouge) constitue, avec la boîte donneuse sans la molécule transférée, la nouvelle configuration.

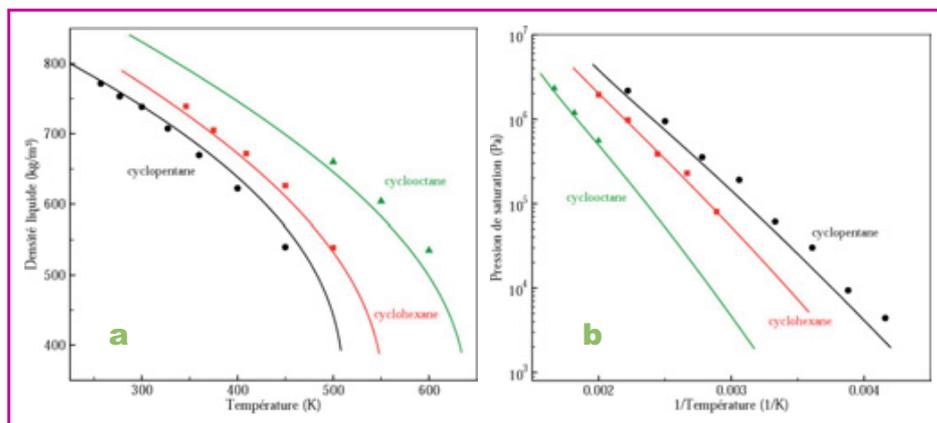


Figure 3 - Densités liquides (a) et pressions de vapeur saturante (b) obtenues par simulation (courbes) pour les trois alcanes cycliques étudiés, comparées aux valeurs expérimentales tirées de la Dortmund Data Bank [6].

● cyclopentane ; ■ cyclohexane ; ▲ cyclooctane.

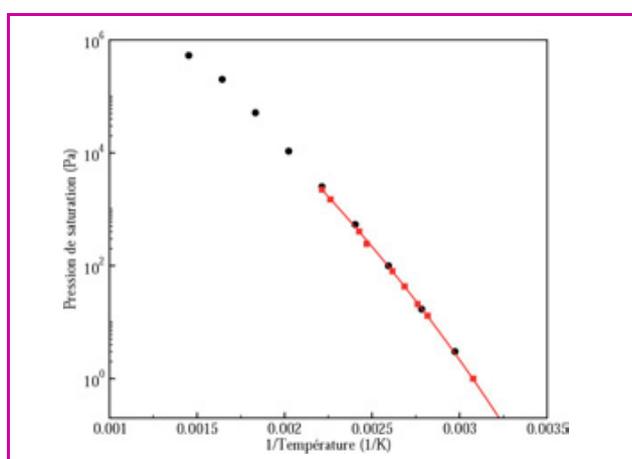


Figure 4 - Pressions de vapeur saturante du pristane obtenues par simulation (●).

Les mesures expérimentales (■) ont été effectuées par le Laboratoire de chimie analytique I à Lyon [8]. La courbe en rouge représente la loi d'Antoine ajustée sur l'expérience.

expérimentales des corrélations de la Dortmund Data Bank (DDB) [6]. Les trois températures les plus élevées ont été simulées pour chaque corps dans l'ensemble de Gibbs, et les autres dans l'ensemble NPT* monophasique. Sur la figure 3b, les pressions calculées pour les températures les plus basses ont été obtenues par intégration thermodynamique. Ces courbes montrent que la simulation est en assez bon accord avec les données expérimentales. On a aussi pu constater que les résultats obtenus avec l'algorithme proposé étaient globalement meilleurs que ceux déjà publiés [7]. Ce travail permet également une bonne prédiction des grandeurs critiques : les températures critiques sont prédites avec une erreur relative de moins de 1 %, et les densités critiques avec moins de 4 %.

À la suite de ce travail sur les alcanes cycliques, l'algorithme d'insertion à partir d'un réservoir de configurations a pu également être adapté pour améliorer la relaxation et le transfert de molécules flexibles linéaires branchées, pour lesquelles les algorithmes existants étaient incorrects. L'algorithme ainsi développé nous a permis d'étudier les propriétés d'équilibre de phases de molécules peu étudiées jusqu'à maintenant, telles que le pristane (2,6,10,14-tétraméthylpentadécane), dont la fraction massique constitue pourtant une part non négligeable d'un fluide de gisement. Les résultats de

calcul de pressions de vapeur saturante ainsi obtenus ont pu être comparés à des résultats expérimentaux effectués dans le même temps. La méthode de calcul est aussi innovante que l'appareil de mesure : le fait que les deux techniques aient donné des résultats cohérents est tout à fait remarquable (figure 4, [8]).

Potentiels d'interactions

En ce qui concerne les potentiels, le constat est à peu près comparable à celui dressé pour les algorithmes. De nombreux potentiels sont disponibles pour décrire les interactions entre plusieurs types de molécules constituant les fluides pétroliers. Deux modèles sont principalement utilisés : la description *All Atoms* (AA) où chaque atome est représenté par un centre de

force, et *United Atoms* (UA) où chaque centre de force représente un groupe d'atomes (figure 5). Dans la représentation UA, les atomes d'hydrogène sont généralement occultés. Même si les centres de forces unifiés sont alors plus gros et plus énergétiques, il en résulte souvent des écarts plus importants vis-à-vis de l'expérience. Ce défaut par rapport à la description AA est cependant compensé par le gain de temps notable qu'apporte la diminution du nombre de centres de forces. Quelle que soit la description utilisée, l'inconvénient de ces potentiels, lorsqu'on souhaite en faire une utilisation industrielle, est qu'ils sont généralement non transférables. La transférabilité est la faculté qu'ont des paramètres optimisés sur les données provenant de certaines molécules à bien décrire les propriétés d'autres molécules. Or d'un point de vue industriel, un potentiel n'est intéressant que s'il est utilisable pour une grande gamme de molécules sans être réajusté à chaque fois. Puisque le temps consacré à une optimisation est en partie fonction du nombre de données prises comme référence, il est difficile d'envisager une optimisation prenant en compte toutes les molécules d'une même famille, bien qu'elle donnerait à coup sûr un potentiel transférable. De plus, certains constituants étant très peu étudiés expérimentalement, le travail d'optimisation est impossible dans certains cas, alors que la transférabilité des potentiels est indispensable.

La deuxième amélioration concerne la méthode d'optimisation de ces paramètres. En 2000, Ungerer *et al.* [9] ont proposé une méthode globale permettant d'optimiser simultanément plusieurs paramètres du potentiel. Cette méthode consiste à minimiser une fonction d'erreur F calculant l'écart entre un grand nombre de grandeurs de référence de différents types et les mêmes grandeurs calculées par simulation. Pour minimiser cette fonction d'erreur, la méthode de Ungerer *et al.* nécessite d'établir un nombre important de dérivées partielles des grandeurs calculées par rapport aux paramètres de potentiel. Comme le calcul de ces dérivées est effectué par différence finie, en renouvelant plusieurs fois le calcul des grandeurs avec des jeux de paramètres légèrement différents, cette méthode apparaît vite limitée par le temps de calcul qu'elle implique, bien qu'elle donne de bons résultats en termes de précision et de transférabilité. Nous proposons ici une amélioration qui permet de réduire considérablement le temps nécessaire à une optimisation. Cette amélioration tire parti des avantages de la méthode de Monte Carlo pour déterminer les dérivées partielles de l'énergie totale par

rapport aux paramètres du potentiel lors d'une simulation grâce à une formule de fluctuations [10]. Ainsi, on peut montrer qu'une seule simulation permet d'obtenir plusieurs dérivées partielles. Le temps de calcul nécessaire à la minimisation de F est alors grandement réduit. Dans ce travail, nous avons proposé deux idées permettant d'adapter l'optimisation des potentiels aux problématiques industrielles. La première amélioration concerne la description moléculaire utilisée. Nous avons choisi ici d'utiliser le modèle *Anisotropic United Atoms* (AUA) (figure 5). Dans ce modèle, chaque centre de force représente un groupe d'atomes, ce qui permet de conserver le gain de temps réalisé par le modèle UA, mais cette fois-ci, le centre de force n'est plus situé sur l'atome principal du groupement (par exemple l'atome C pour les groupes alkyles), mais plus près du centre géométrique des atomes formant le groupement. Ainsi, dans le cas d'un groupe alkyle, les atomes d'hydrogène sont pris en compte de manière implicite et leur influence est mieux décrite.

Nous avons choisi d'illustrer l'application de cette méthode avec l'optimisation d'un potentiel adapté à la simulation des oléfines. Dans cet exemple précis, nous avons choisi d'introduire trente données expérimentales de référence dans la fonction d'erreur. Ces données sont de différents types (densités, pressions de saturation, enthalpies de vaporisation) et concernent cinq oléfines, dans une gamme de température et de pression assez étendue. La minimisation de la fonction d'erreur ainsi constituée a nécessité le calcul de 130 dérivées partielles, à l'aide de six simulations dans l'ensemble de Gibbs, et six dans l'ensemble NPT monophasique.

La figure 6 [11-14] montre les masses volumiques liquide et vapeur et la pression de saturation de cinq α -oléfines linéaires simulées. Nous pouvons remarquer que nos résultats de simulation sont en bon accord avec l'expérience. Plus précisément, l'erreur relative entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales ne dépasse pas 1,5 % pour les masses volumiques liquides, 3,7 % pour les enthalpies de vaporisation et 14 % pour les pressions de saturation. Il est important de noter que les résultats concernant les molécules de 1-hexène et de 1-octène constituent de pures prédictions, puisque ces molécules ne faisaient pas partie des références utilisées pour l'optimisation. En ce qui concerne la comparaison de notre modèle avec les modèles déjà existants, on peut noter que notre potentiel apporte globalement de nettes améliorations, d'un point de vue de la précision, dans la prédiction des propriétés d'équilibre – notamment de l'enthalpie de vaporisation et de la pression de saturation –, et aussi d'un point de vue du nombre de constituants étudiés. Rappelons que les résultats présentés ici sont calculés à l'aide d'un seul jeu de paramètres pour toutes les molécules, ce qui n'est pas toujours le cas dans la littérature. Le potentiel optimisé lors de ce travail a également permis de prédire les propriétés d'équilibre de phases d'oléfines β -insaturées [10]. On a pu

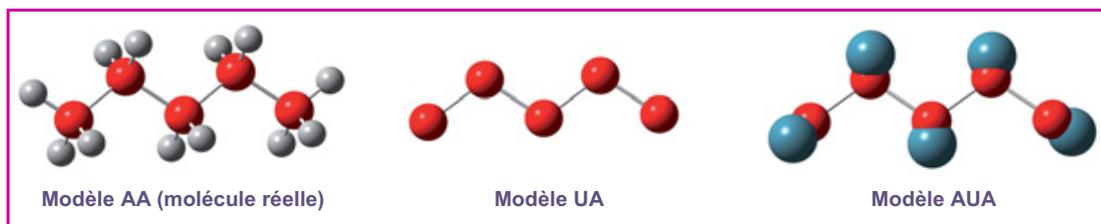


Figure 5 - Trois types de modélisation peuvent généralement être utilisés pour décrire une molécule.

Modèle AA : tous les atomes sont pris en compte (hydrogènes en gris, carbones en rouge) ; UA : des centres de forces (en rouge) centrés sur les carbones représentent les groupes CH_x ; AUA : des centres de forces (en bleu) décalés des carbones représentent les groupes CH_x .

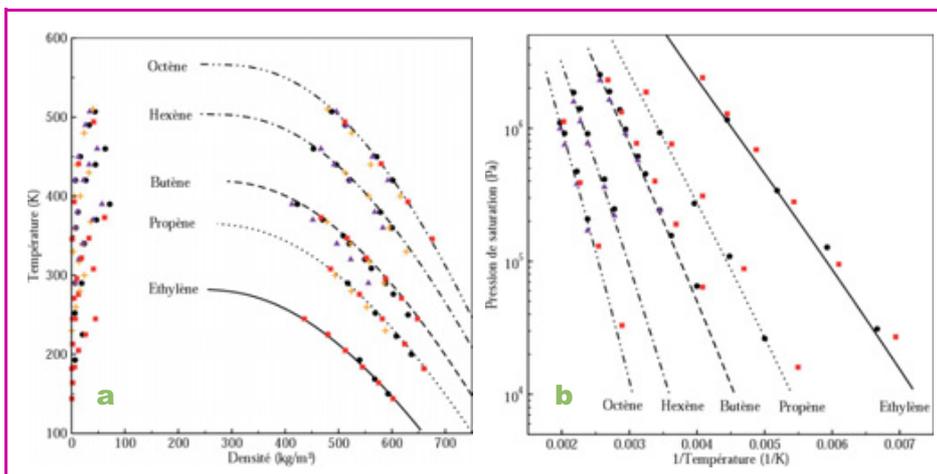


Figure 6 - Courbes de coexistence (a) et pressions de saturation (b) des cinq α -oléfines étudiées.

Résultats des calculs : ● effectués avec le nouveau potentiel ; ■ : par Wick *et al.* [11] ; ▲ : par Spyriouni *et al.* [12] ; + : par Nath *et al.* [13]. Les courbes représentent les données expérimentales provenant de la DDB [6] et de la DIPPR Data Bank [14].

constater de plus que le potentiel était suffisamment précis pour discriminer différents isomères de conformation.

Enfin, les paramètres de potentiel d'un grand nombre d'autres types de molécules ont été optimisés en utilisant cette méthode. L'article de P. Ungerer en dresse une liste quasiment exhaustive et présente également, outre des propriétés d'équilibre de phases, les nombreuses propriétés que ces potentiels permettent d'obtenir [15]. Notons pour finir que des potentiels pour des familles de molécules polaires ont également été optimisés grâce à cette méthode. Les propriétés d'équilibre de phases des alcools, entre autres, ont ainsi pu être déterminées par simulation moléculaire [16].

Conclusion

Cette étude avait pour but de mettre en lumière les deux axes selon lesquels des améliorations semblaient possibles concernant les méthodes de calcul des propriétés d'équilibre de phases par simulation Monte Carlo, et grâce auxquels ces méthodes pouvaient s'imposer dans le monde industriel. Voyons quelles conclusions peuvent être formulées pour chacun de ces deux axes.

Au niveau des algorithmes, plusieurs avancées majeures ont été acquises, en particulier concernant les molécules cycliques flexibles et les molécules flexibles longues et branchées. Les biais statistiques de pré-insertion et de réservoir mis en place pour favoriser l'insertion des cycles dans les phases denses se sont avérés très performants et ont permis de réduire le temps global des simulations d'un facteur trois. Ces nouveaux biais ont permis des simulations efficaces des équilibres de phases d'alcane cycliques, molécules peu

étudiées jusqu'à présent. Notons que ces algorithmes peuvent être utilisés dans divers autres cas que ceux étudiés ici, notamment le biais de pré-insertion. En effet, ce biais favorise l'insertion dans une phase dense de toute molécule rigide ou flexible dont la totalité des configurations internes s'inscrit dans une sphère de rayon réduit. L'étude menée sur la relaxation interne du pristane a révélé qu'en adaptant les algorithmes disponibles aux problèmes précis posés par la relaxation interne d'une molécule, il est désormais possible de prédire les propriétés d'équilibre de phases de molécules complexes de manière complémentaire avec les méthodes expérimentales les plus pointues. En effet, bien que nos méthodes soient encore moins précises et moins fiables que les méthodes expérimentales pour déterminer les propriétés thermodynamiques dans certains domaines, nous pouvons apporter des informations de qualité, quelquefois même inaccessibles par l'expérience. Ce travail est une preuve que la simulation moléculaire est désormais adaptée à la résolution des problèmes posés par l'industrie, dans des délais comparables à ceux de l'expérience et pour un coût nettement moindre. D'autres travaux récents poussent aux mêmes conclusions, en particulier ceux de Lagache *et al.* sur les propriétés dérivées des gaz à condensat et des composés organomercurés [17].

Plusieurs optimisations de paramètres Lennard-Jones AUA ont été réalisées et testées pour différentes familles d'hydrocarbures, notamment pour les oléfines et les alcools. Les potentiels développés lors de ce travail et des suivants (concernant les cétones, les molécules à cycles aromatiques, les thiophènes, les éthers, les amines...) [15] se sont révélés à la fois transférables, réalistes et précis. Cependant, malgré la réussite de la plupart de nos campagnes d'optimisation et le succès relatif de notre tentative à *théoriser* l'optimisation de potentiels, il reste un point que nous n'avons pas abordé. La méthode d'optimisation présentée ici repose en effet sur une minimisation locale de la fonction d'erreur et permet donc d'obtenir seulement un minimum local de cette fonction, proche du jeu de paramètres de départ. Une exploration plus systématique de l'espace des paramètres, permettant de déterminer la forme globale de l'hypersurface de la fonction d'erreur, serait probablement beaucoup plus efficace pour localiser le minimum absolu de la fonction. Des travaux récents montrent que malgré les temps de calcul très importants que nécessite cette exploration, cette voie est très intéressante [18-19].

Notons également que les travaux présentés ici ont servi de base à de nombreux autres travaux concernant, entre autres, le calcul de propriétés d'équilibre de phases des hydrocarbures lourds [20], la prédiction de constantes de Henry dans les alcools [16], la modélisation des équilibres liquide-vapeur d'hydrocarbures en présence de CO₂ ou H₂S [21], celle des équilibres d'adsorption dans les adsorbants microporeux [22], ou encore les calculs de tension interfaciale [23].

Enfin pour terminer, notons que pour preuve ultime que ce travail et ceux qui y sont associés ont permis de rendre ces méthodes bien utilisables dans le monde industriel, plusieurs industriels (pétroliers ou gaziers) et plusieurs instituts de recherche et développement utilisent aujourd'hui ces méthodes comme des outils de production pour déterminer les propriétés thermodynamiques de fluides divers. En outre, le logiciel GIBBS, dans lequel les méthodes présentées ici ont été implantées, est régulièrement utilisé comme outil de production dans des projets industriels et a permis à l'équipe des développeurs de remporter le Fluid Simulation Challenge 2004 [24].

Note et références

- * NTP : nombre d'atomes N, température T et pression P fixés.
- [1] Metropolis N., Rosenbluth A., Rosenbluth M., Teller A., Teller E., Equation of state calculations by fast computing machines, *J. Chem. Phys.*, **1953**, 21, p. 1087.
 - [2] Panagiotopoulos A., Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo simulation in a new ensemble, *Mol. Phys.*, **1987**, 61, p. 813.
 - [3] Smit B., Karaborni S., Siepmann I., Computer simulations of vapour-liquid phase equilibria of n-alkanes, *J. Chem. Phys.*, **1995**, 120, p. 2126.
 - [4] Neubauer B., Boutin A., Tavitian B., Fuchs A., Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo simulation in a new ensemble, *Mol. Phys.*, **1999**, 97, p. 769.
 - [5] Errington J., Panagiotopoulos A., New intermolecular potential models for benzene and cyclohexane, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 111, p. 9731.
 - [6] Gmehling J., Dortmund Data Bank-basis for the development of prediction methods, *J. CODATA Bull.*, **1985**, 58, p. 56.
 - [7] Bourasseau E., Ungerer P., Boutin A., Prediction of equilibrium properties of cyclic alkanes by Monte Carlo simulation: New anisotropic united atoms intermolecular potential: New transfer bias method, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, p. 5483.
 - [8] Bourasseau E., Sawaya T., Mokbel I., Jose P., Ungerer P., Measurement and prediction of vapour pressures of 2,6,10,14-tetramethylpentadecane (pristane): Experimental and Monte Carlo simulation results, *Fluid Phase Equilibria*, **2004**, 225, p. 49.
 - [9] Ungerer P., Beauvais C., Delhommelle J., Boutin A., Fuchs A., Optimization of the anisotropic united atoms intermolecular potential for n-alkanes, *J. Chem. Phys.*, **2000**, 112, p. 5499.
 - [10] Bourasseau E., Haboudou M., Ungerer P., Boutin A., Fuchs A., New optimization method for intermolecular potentials: Optimization of a new anisotropic united atoms potential for olefins: Prediction of equilibrium properties, *J. Chem. Phys.*, **2003**, 118, p. 3020.
 - [11] Wick C., Martin M., Siepmann J., Transferable potentials for phase equilibria. 4. United-atom description of linear and branched alkenes and alkylbenzenes, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, p. 8008.
 - [12] Spyriouni T., Economou I., Theodorou D., Molecular simulation of α -olefins using a new united-atom potential model: Vapor-liquid equilibria of pure compounds and mixtures, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, p. 3407.
 - [13] Nath S., Banaszak B., de Pablo J., A new united atom force field for α -olefins, *J. Chem. Phys.*, **2001**, 114, p. 3612.
 - [14] Design Institute for Physical Properties Data, Technical report, *American Institute of Chemical Engineers*, **1987**.
 - [15] Ungerer P., Nieto-Draghi C., Bourasseau B., Ahunbay G., Lachet V., Molecular simulation of the thermophysical properties of fluids: From understanding toward quantitative predictions, *J. Mol. Liq.*, **2007**, 134, p. 71.
 - [16] Perez J., Bourasseau E., Demachy I., Ridard J., Ungerer P., Mackie A., Anisotropic United-Atoms (AUA) potential for alcohols, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, p. 9853.
 - [17] Lagache M., *La simulation de Monte Carlo et l'industrie pétrolière*, thèse de doctorat, Université Paris-Sud, **2003**.
 - [18] Desbiens M., Bourasseau E., Maillet J.-B., Optimization for the calculation of shocked liquid nitromethane properties, *Mol. Sim.*, **2007**, 33, p. 1061.
 - [19] Bourasseau E., Maillet J.-B., Parameter optimization for charge equilibration method in molecular simulations, Proc. APS conf. on shock compression of condensed matter, Baltimore (MD), 31 juil.-5 août, **2005**, 1, p. 565.
 - [20] Ahunbay G., Kranias S., Lachet V., Ungerer P., Prediction of thermodynamic properties of heavy hydrocarbons by Monte Carlo simulation, *Fluid Phase Equilibria*, **2004**, 224, p. 73.
 - [21] Ungerer P., Wender A., Demoulin G., Bourasseau E., Mougin P., Application of Gibbs ensemble and NPT Monte Carlo simulation to the development of improved processes for H₂S-rich gases, *Mol. Sim.*, **2004**, 30, p. 631.
 - [22] Pascual P., Ungerer P., Tavitian B., Boutin A., Development of a transferable guest-host force field for adsorption of hydrocarbons in zeolites. II. Prediction of alkenes adsorption and alkane/alkene selectivity in silicalite, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, p. 393.
 - [23] Ibergay C., Ghoufi A., Goujon F., Ungerer P., Boutin A., Rousseau B., Malfreyt P., *Phys. Rev. E*, **2007**, 75, p. 1.
 - [24] Boutard Y., Ungerer P., Teuler J.-M., Ahunbay G., Sabater S.F., Perez-Pellitero J., Mackie A., Bourasseau E., *Fluid Phase Equilibria*, **2005**, 236, p. 25.



Émeric Bourasseau, prix de thèse 2004 de la division de Chimie Physique est chercheur au CEA, Département de physique théorique et appliquée*.

* CEA/DAM DIF, F-91297 Arpajon Cedex, France.

Courriel : emeric.bourasseau@cea.fr